

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Victor Alexandre Veit Schmachtenberg

**SULFETOS DE NÍQUEL NANOMÉTRICOS:
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO POR UMA ROTA SEM
SOLVENTE**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Valderes Drago

Florianópolis

2011

Catálogo na fonte elaborada pela biblioteca da
Universidade Federal de Santa Catarina

S347s Schmachtenberg, Victor Alexandre Veit

Sulfetos de níquel nanométricos [dissertação] :
síntese e caracterização por uma rota sem solvente /
Victor Alexandre Veit Schmachtenberg ; orientador,
Valderes Drago. - Florianópolis, SC, 2011.
118 p.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e
Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Física.

Inclui referências

1. Física. 2. Nanopartículas. 3. Sulfetos. 4.
Níquel. 5. Solventes. 6. Tioureia. 7. Reações
químicas. 8. Enxofre.
I. Drago, Valderes. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III.
Título.

CDU 53

Victor Alexandre Veit Schmachtenberg

SULFETOS DE NÍQUEL NANOMÉTRICOS: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO POR UMA ROTA SEM SOLVENTE

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de mestre, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.

Florianópolis, 25 de agosto de 2011.

Prof. Luis Guilherme de Carvalho Rego, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof., Dr. Valderes Drago,
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof., Dr. Alexandre Da Cas Viegas,
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a, Dr.^a Françoise Toledo Reis,
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof., Dr. Cristian Bernardi,
Centro Universitário Leonardo da Vinci

Aos meus pais, Rugon e Luana
à minha irmã Leilane
e aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer em especial aos meus pais pelos exemplos de caráter, honestidade, amor e espírito de luta que me permitiu a chegar até aqui; por sempre acreditaram em mim, sempre me dando apoio.

À minha irmã Leilane que sempre esteve ao meu lado.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Valderes Drago, pelo seu profissionalismo e dedicação na transmissão de conhecimentos e ao tempo dedicado a mim.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer, Ms. Junior Antunes “Ninja” Koch, Dr. Cristian “Alemão e Mid Boss” Bernardi, André Messias “Chico” Teixeira, Guilherme “Miguel” Semione, Gustavo “Scary” Tontini e Moisés “Moisa” Teixeira, pelas discussões, o companheirismo, as risadas e a ajuda prestada.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física – PGFSC, que me proporcionou fazer este mestrado, ao Prof. Dr. Roberto Cid Fernandes - coordenador durante os dois anos que eu fiz parte do programa, e aos professores que contribuíram para a minha formação.

Aos amigos da Física da UFSC Rafa “Calouro”, Renan “Dumpa”, Marcelo Paoli, Nara, Luana, Milton, Jeison, Iuri, Bruno Dias, aos que eu esqueci (memória de um peixinho dourado...) e todos os outros colegas do bloco G do departamento de Física.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica e ao Laboratório de Difração de Raios-X pela disponibilidade das análises de MEV, MEVEC e DRX e à microscopista Deise pela paciência e análises de MEV e MEVEC.

À raça da natação do Lira Tênis Clube: Antônio Pacheco, “Bina” Locks, Eduardo Trombetta, Fernando “Tiuzão”, Filipe “Padre”, Grazi, Leonardo Bilck, Luis Trevisan, Marcel “Moto-serra”, “Marcelão” Pinto, Marcinho “Redondo”, Ramai, Valdir “Matuto”, os treinadores Alex Barcelos e Josias Bispo, dentre tantos outros que fazem e já fizeram parte deste grupo, que me fizeram companhia quando eu não estava escrevendo.

Aos meus avôs e avós Norma (*in memoriam*) e Wonibaldo, Ariete e Victor (*in memoriam*), e a todos os meus familiares, que mesmo à distância sempre torceram muito por mim.

A CAPES e ao MEC pelo suporte financeiro.

A todos aqueles que de maneira direta ou indireta colaboraram para a realização deste trabalho.

“A ciência de hoje é a tecnologia de amanhã”.

(Edward Teller)

RESUMO

Neste trabalho apresenta-se a síntese e a caracterização de sulfetos de níquel nanométricos por uma rota sem solvente (do inglês *solventless*), em contato com o ar e pressão atmosféricas, em temperatura relativamente baixa (190°C) e tempos curtos (100 min). A fonte de níquel foi sempre o acetato de níquel (NiOAc) na forma micrométrica e sólida enquanto que as duas fontes de enxofre testadas estavam sempre no estado líquido. Foram estudadas três rotas de síntese para a produção das nanopartículas. Na rota **A**, utilizou-se da tioureia (TU) como fonte de enxofre; aqui o principal produto foi o mono-sulfeto de níquel hexagonal h-NiS, com cristaltos variando de 29 a 36 nm que apresentam uma pequena variação estequiométrica, mas que no diagrama de fase Ni-S só surge acima de 282°C como fase de alta temperatura. Aumentando a relação molar TU:NiOAc, surgem fases de sulfetos de níquel mais ricas em enxofre e em proporções crescentes, identificadas como as fases cúbicas Ni₃S₄ e NiS₂. A segunda rota **Ad**, difere da rota **A** apenas pela adição de dispersantes no vaso reacional. Quatro deles foram líquidos orgânicos do tipo dióis, como o etilenoglicol (EG), o trietilenoglicol (TEG), o PEG 400 e o PEG 4000, todos líquidos na temperatura de síntese; com eles formou-se exclusivamente a fase hexagonal h-NiS, com tamanho de cristaltos variando de ~2 nm a 52 nm, exceto para o PEG 4000 quando surge minoritariamente a ela, a fase cúbica NiS₂. Quando o dispersante é o sólido NaCl forma-se exclusivamente o NiS₂ cúbico com dimensão de 8 nm. Os resultados obtidos evidenciam que os dispersantes podem atuar tanto quimicamente como agentes modificadores de forma, quanto dificultando em diferentes graus a difusão das espécies sulfetantes, com alterações cinéticas que modificam profundamente os resultados. Evidencia-se que o dispersante EG tem uma forte quimissorção com a fase h-NiS e por isso impede o seu crescimento além de ~2 nm. A extração solvotérmica do EG permitiu a aglomeração destes cristaltos, que surpreendentemente se fundem com a formação de novos cristaltos bem maiores com diâmetros de 33 nm. Na terceira rota **B**, substitui-se a TU por enxofre elementar que na temperatura de síntese se apresenta como um líquido polimérico (S_N) e viscoso; o resultado desta rota **B** foi exclusivamente a fase cúbica NiS₂, com uma pequena variação estequiométrica não prevista no diagrama Ni-S, e com tamanho de cristalito de ~11 nm pouco sensível à variação da relação molar

$S_N:NiOAc$. Foram realizadas caracterizações por DRX, MEV e MEVEC.

Palavras-chave: Nanopartículas. Sulfetos de níquel. h-NiS. NiS_2 . Ni_3S_4 . Solventless. Reação sólido-líquido. Tioureia. Enxofre elementar.

ABSTRACT

In this work we show the synthesis and characterization of nanometric nickel sulfides by in air solventless approach at low temperature (190°C) and reaction times (100 min). The nickel acetate (NiOAc) was always the nickel source in the micrometric and solid state, while the two sulfur sources were always in the liquid phase. We tested three different routes to produce the nanoparticles. In the **A Route** we used thiourea (TU) as the source of sulfur; here the main product was hexagonal and stoichiometric nickel sulfide, with crystallite sizes varying from 29 to 36 nm which showed little stoichiometric variation that only appears in high-temperature phases above 282°C in the phase diagram. Sulfur-rich phases appear in greater proportions by raising the TU:NiOAc molar ratios identified as the cubic phases Ni_3S_4 and NiS_2 . The **Ad Route** used the same reagents of the **A Route** with the addition of dispersants in the reaction vessel. The addition of linear vicinal diols like the ethylene glycol (EG), the triethylene glycol (TEG), the polyethylene glycol 400 (PEG 400) and the polyethylene glycol 4000 (PEG 4000) in the liquid phase at the reaction temperature produced very pure h-NiS with crystallite sizes varying from ~2 nm to 52 nm, except with the PEG 4000 where the NiS_2 appears as a minority phase. The EG has a strong chemisorption with the h-NiS phase which prevents its growth beyond ~2 nm. The solvothermal extraction of the EG led to the agglomeration of these crystallites and surprisingly promotes their crystallization to the average size of 33 nm. We also tested the addition of a solid and anhydrous dispersant, the sodium chloride (NaCl), which led to the formation of the NiS_2 cubic phase only. The results showed that the dispersants can act chemically as modifier agents and making more difficult the diffusion of the sulfating species with kinetic modifications which led to very different results. In the third route, the **B Route**, we exchanged the sulfur source from the TU to the use of the elemental sulfur, which appears like a polymeric liquid (S_N) at the reaction temperature. The NiS_2 cubic phase was the only nickel sulfide phase associated to this route with some little stoichiometric variation not present in the phase diagram and crystallite sizes about ~11nm with little variation associated with the S_N :NiOAc molar ratio. The samples were washed and centrifuged several times with water and ethanol. The formed black precipitates were dried in a vacuum oven at 90°C and then stored in silica gel desiccators. The products were characterized by XRD, SEM and FEG.

Keywords: Nanoparticles. Nickel sulfide. h-NiS. NiS₂. Ni₃S₄. Solventless. Liquid-solid reaction. Thiourea. Elemental sulfur.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Um dos diagramas de fases do sistema Ni-S	28
Figura 2 – Célula unitária química do h-NiS. As esferas verdes são os átomos de níquel e as esferas amarelas os átomos de enxofre	30
Figura 3 – Célula unitária para a estrutura hexagonal NiAs. Os círculos abertos representam as posições dos ânions quando a simetria é $P6_3/mmc$ e os círculos tracejados suas posições quando a simetria é $P6_3mc$	31
Figura 4 – Estrutura de <i>spins</i> do h-NiS. Os átomos de enxofre foram omitidos	33
Figura 5 – Célula unitária do Ni_3S_4 . As esferas verdes são os átomos de níquel e as amarelas os átomos de enxofre	34
Figura 6 – Célula unitária do NiS_2 . As esferas azuis são os átomos de níquel e as laranjas os átomos de enxofre	35
Figura 7 – Esquema do forno utilizado nas sínteses	41
Figura 8 – Cadinhos de porcelana.....	41
Figura 9 – DSC-TGA da TU.....	43
Figura 10 – Diagrama de bloco das rotas adotadas.....	44
Figura 11 – Fluxograma simplificado exemplificando a reação envolvendo TU e NiOAc, na relação molar 1,1:1,0 para a amostra A2	46
Figura 12 – Fluxograma simplificado da reação envolvendo TU + NiOAc + dispersante	49
Figura 13 – Fluxograma simplificado exemplificando a reação envolvendo S_N e NiOAc na proporção molar 1,1:1,0 para a amostra B2.....	51
Figura 14 – Centrífuga CENTRIBIO utilizada no LabMoss	53
Figura 15 – Estufa Marconi modelo MA 030/12 do LabMoss	54
Figura 16 – Balança Geheka modelo BG200 do LabMoss	55
Figura 17 – Difratorômetro de raios X do LDRX	57
Figura 18 – Perfil da DRX da amostra A2d1, que utilizou o EG como dispersante: a) utilizando o porta-amostra de silício <i>zero-background</i> ; b) utilizando o porta-amostra de vidro produzido no LabMoss	58
Figura 19 – JEOL JSM-6701F Scanning Electron Microscope do LCME	59
Figura 21 – Diagrama de bloco das rotas adotadas.....	61
Figura 22 – Diagrama de bloco das rotas adotadas. Em destaque a Rota A ..	62
Figura 23 – Perfil da DRX dos produtos de sulfeto de níquel da Rota A, utilizando-se a TU e o NiOAc como reagentes em diferentes proporções molares. Temos, respectivamente, as seguintes amostras e razões molares TU:NiOAc: a) A1 - 0,75:1,00; b) A2 - 1,1:1,0; c) A3 - 2,2:1,0; d) A4 - 3,3:1,0. * (h-NiS, JCPDS 01-075-0613), + (Ni_3S_4 , JCPDS 00-047-1739), # (NiS_2 , JCPDS 01-088-1709)	63
Figura 24 – Gráfico dos parâmetros de rede e da razão c/a da fase h-NiS em função da relação molar TU:NiOAc. Com retas, assinalam-se nos gráficos os parâmetros de rede e as razões c/a do h-NiS cristalino (JCPDS	

01-075-0613) e da fase hexagonal $\text{NiS}_{1.03}$ (JCPDS 00-002-1273). A linha que une os pontos é apenas um guia para os olhos.....	67
Figura 25 – Gráfico da estimativa do tamanho médio dos cristalitos pela fórmula de Scherrer da fase h-NiS em função da relação molar TU:NiOAc. A linha que une os pontos é apenas um guia para os olhos	68
Figura 26 – Imagens de MEVEC da amostra A1, em que a razão molar TU:NiOAc utilizada foi de 0,75:1,00.....	69
Figura 27 – Imagem de MEVEC da amostra A2, em que a razão molar TU:NiOAc utilizada foi de 1,1:1,0.....	70
Figura 28 – Perfil da DRX dos produtos de sulfeto de níquel da Rota A , utilizando a TU e o NiOAc como reagentes e tempos variáveis na razão TU:NiOAc de 1,1:1,0. a) 60 min; b) 80 min; c) 100 min. * (h-NiS, JCPDS 01-075-0613), + (Ni_3S_4 , JCPDS 00-047-1739)	71
Figura 29 – Diagrama de bloco das rotas adotadas. Em destaque a Rota Ad	73
Figura 30 – Perfil da DRX dos produtos de sulfeto de níquel da Rota Ad , utilizando-se a TU e o NiOAc como reagentes na razão molar 1,1:1,0 e na presença de dióis com cadeias de diferentes tamanhos utilizados como dispersantes. Utilizaram-se, para a respectiva amostra, os seguintes dióis: a) A2 – nenhum dispersante; b) A2d1 - EG; c) A2d2 - TEG; d) A2d3 – PEG 400; e) A2d4 – PEG 4000. * (h-NiS, JCPDS 01-075-0613), + (Ni_3S_4 , JCPDS 00-047-1739), # (NiS_2 , JCPDS 01-088-1709)	74
Figura 31 – Esquema do regime de difusão quase unidimensional do S^{2-} (esferas amarelas) e das partículas de NiOAc (placas verdes) na amostra A2d4, em que foi adicionado o PEG 4000 no vaso reacional	78
Figura 32 – Gráfico dos parâmetros de rede e das razões c/a da fase h-NiS em função da quantidade $n_c^{\text{®}}$ de carbonos do diol utilizado como dispersante. Com retas, assinalam-se no gráfico os parâmetros de rede e as razões c/a do h-NiS cristalino (JCPDS 01-075-0613) e da fase hexagonal $\text{NiS}_{1.03}$ (JCPDS 00-002-1273). A linha que une os pontos é apenas um guia para os olhos.....	79
Figura 33 – Gráfico da estimativa do tamanho médio dos cristalitos pela fórmula de Scherrer da fase h-NiS em função da quantidade $n_c^{\text{®}}$ de carbonos do diol utilizado como dispersante. A linha que une os pontos é apenas um guia para os olhos.....	80
Figura 34 – Imagem de MEVEC da amostra A2d2, na qual foi utilizado o TEG como dispersante. Abaixo da imagem pode ser visto um histograma do tamanho das partículas	81
Figura 35 – Imagem de MEVEC da amostra A2d2, na qual foi utilizado o TEG como dispersante. À direita temos um detalhe de uma microplaca, mostrando o hábito hexagonal perpendicular ao eixo c	82
Figura 36 – Imagem de MEVEC da amostra A2d3, na qual foi utilizado o PEG 400 como dispersante. Ao lado pode ser visto um histograma do tamanho das partículas	83

Figura 37 – Imagem de MEVEC da amostra A2d4, na qual foi utilizado o PEG 4000 como dispersante. Ao lado pode ser visto um histograma das partículas.....	84
Figura 38 – Perfil da DRX da amostra A2d1, que utilizou o EG como dispersante: a) amostra A2d1 recém-feita, antes do tratamento solvotérmico; b) após o tratamento solvotérmico em etanol a 160°C durante 48 horas em autoclave. * (h-NiS, JCPDS 01-075-0613).....	85
Figura 39 – Autoclave, o copo e a tampa de teflon, com volume de 40 mL..	86
Figura 40 – Perfil da DRX do produto de sulfeto de níquel da Rota Ad , utilizando-se a TU e o NiOAc como reagentes na razão molar 1,1:1,0 e na adição de NaCl como um dispersante sólido e anidro, na razão molar NaCl:NiOAc de 100:1. # (NiS ₂ , JCPDS 01-088-1709)	88
Figura 41 – Regime de difusão do S ²⁻ (esferas amarelas) e das partículas de NiOAc (placas verdes) na amostra A2d5, em que foi adicionado o NaCl (cubos brancos) no vaso reacional como um dispersante sólido e anidro, na razão molar NaCl:NiOAc de 100:1	89
Figura 42 – Diagrama de bloco das rotas adotadas. Em destaque a Rota B ...	90
Figura 43 – Perfil da DRX dos produtos de sulfeto de níquel da Rota B , utilizando-se o S _N e o NiOAc como reagentes em diferentes proporções molares. Temos, respectivamente, as seguintes amostras e razões S _N :NiOAc: a) B1 - 0,75:1,00; b) B2 - 1,1:1,0; c) B3 - 2,2:1,0; d) B4 - 3,3:1,0. # (NiS ₂ , JCPDS 01-088-1709). A coluna da esquerda omite a parte do difratograma onde estão presentes as impurezas a fim de melhorar a resolução das linhas da fase cúbica NiS ₂ , enquanto que a coluna da direita traz o difratograma completo.....	91
Figura 44 – Gráfico do parâmetro <i>a</i> da célula unitária da fase NiS ₂ cúbica em função da relação molar S _N :NiOAc na Rota B . Com uma reta, assinala-se no gráfico o parâmetro <i>a</i> do NiS ₂ cristalino (vaesita), que é de 0,56873 Å (JCPDS 01-088-1709). A linha que une os pontos é apenas um guia para os olhos	94
Figura 45 – Gráfico da estimativa do tamanho médio dos cristalitos pela fórmula de Scherrer da fase NiS ₂ utilizando-se o pico do plano (200), em função da relação molar S _N :NiOAc. A linha que une os pontos é apenas um guia para os olhos	94
Figura 46 – Perfil da DRX dos reagentes utilizados neste trabalho: a) acetato de níquel (NiOAc); b) tiourea (TU); c) enxofre elementar (S _N)	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Reagente químico e respectivo fabricante	39
Tabela 2- Conjunto das amostras da Rota A	46
Tabela 3- Conjunto das amostras da Rota A	47
Tabela 4- Conjunto das amostras da Rota Ad	48
Tabela 5- Conjunto das amostras da Rota B	51
Tabela 6- Resultados experimentais da Rota A, utilizando a TU e o NiOAc como reagentes	66
Tabela 7- Resultados experimentais da reação de TU e NiOAc na razão molar 1,1:1,0 (A2) com tempos variáveis	72
Tabela 8- Resultados experimentais da Rota Ad, utilizando-se a TU e NiOAc na razão molar 1,1:1,0 (A2) juntamente com a adição de dióis com cadeias de diferentes tamanhos	76
Tabela 9- Resultados experimentais da Rota B, utilizando-se o S _N e o NiOAc como reagentes	92
Tabela 10- Propriedades dos compostos cristalinos	107
Tabela 11- Propriedades dos reagentes acetato de níquel e tiourea	109
Tabela 12- Propriedades dos dióis EG, TEG, PEG 400 e PEG 4000	111

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX – Difração de raios X
DSC – Varredura Diferencial de Calorimetria
EDS – *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*
EG - Etilenoglicol
fcc – célula unitária cúbica de face centrada
FEG – *Field-Emission Gun Scanning Electron Microscopy*
(Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo)
FWHM – *Full Width Half Maximum* (largura meia-altura de um pico em radianos)
h – horas
JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*
LabMoss – Laboratório de Espectroscopia Mössbauer
LCME – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC
LDRX – Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Física da UFSC
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MEVEC - Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
min – minutos
NaCl – Cloreto de sódio
NiOAc – Acetato de níquel
PEG 400 – Polietilenoglicol 400
PEG 4000 – Polietilenoglicol 4000
SEM – *Scanning Electron Microscopy* (Microscopia Eletrônica de Varredura)
TEG – Trietilenoglicol
TGA – Análise Termogravimétrica
TU – Tioureia
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
VSM – *Vibrating Sample Magnetometer*
XRD – *X-ray Diffraction* (Difração de raios X)

LISTA DE SÍMBOLOS

S_N – Enxofre puro

d_{hkl} - distância entre planos cristalográficos adjacentes de índice de Miller (hkl)

θ - ângulo entre o feixe incidente e o plano cristalográfico

λ - comprimento de onda da radiação incidente

τ - diâmetro médio do cristal medido na direção perpendicular a um conjunto de planos de índice de Miller (hkl)

κ - fator de forma

β - contribuição da amostra para o alargamento de um pico

θ_{hkl} - ângulo entre o feixe incidente e o plano cristalográfico (hkl)

β_{obs} - alargamento observado de um pico

β_{std} - contribuição instrumental para o alargamento de um pico

* (hkl) – planos cristalográficos associados à fase h-NiS

(hkl) – planos cristalográficos associados à fase NiS₂

+ (hkl) - planos cristalográficos associados à fase Ni₃S₄

ϕ_{medio} – diâmetro médio de cristalito

n_c – número de carbonos presentes na cadeia do respectivo diol

σ – desvio padrão

ϕ_{max} – diâmetro de cristalito máximo

ϕ_{min} – diâmetro de cristalito mínimo

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS	21
SUMÁRIO	23
1 INTRODUÇÃO	25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1 O SISTEMA Ni-S	27
2.2 A FASE h-NiS	29
2.3 A FASE Ni ₃ S ₄	33
2.4 A FASE NiS ₂	34
2.5 FASES AMORFAS	35
2.6 A PRODUÇÃO DOS SULFETOS DE NÍQUEL NA LITERATURA	36
2.7 O USO DE DISPERSANTES	36
2.8 A ROTA SEM SOLVENTE	37
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	39
3.1 REAGENTES	39
3.2 FORNO, CADINHOS	40
3.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	42
3.3.1 Rota A: Sínteses com TU e NiOAc como reagentes	45
3.3.1.1 Variação da relação molar TU:NiOAc	46
3.3.1.1.1 <i>Testes com o tempo de reação</i>	47
3.3.2 Rota Ad: Sínteses com a adição de dispersantes aos reagentes	47
3.3.2.1 Adição de dispersantes líquidos com cadeias de diferentes tamanhos de glicóis	49
3.3.2.2 Adição de um dispersante sólido	49
3.3.3 Rota B: Sínteses com S_N e NiOAc como reagentes	50
2.1.1.1 Variação da relação molar S _N :NiOAc	51
3.4 LAVAGEM E ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS	52
3.4.1 Centrifugação	52
3.4.1.1 Protocolo de lavagem das amostras	52
3.4.1.2 <i>Centrifuga</i>	52
3.4.2 Secagem	53

3.4.3 Pesagem	54
3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	55
3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO (MEVEC)	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1 RESULTADOS DA ROTA A: SÍNTESES COM TU E NiOAc COMO REAGENTES	62
4.1.1 Resultados da variação da relação molar TU:NiOAc	63
4.1.1.1 Resultados dos testes com tempo de reação	70
4.2 RESULTADOS DA ROTA Ad: SÍNTESES COM A ADIÇÃO DE DISPERSANTES AOS REAGENTES	73
4.2.1 Resultados da adição de dispersantes com cadeias de diferentes tamanhos de glicóis	74
4.2.1.1 Resultados do tratamento solvotérmico da amostra A2d1	85
4.2.2 Resultados da adição de um dispersante sólido	87
4.3 RESULTADOS DA ROTA B: SÍNTESES COM S _N E NiOAc COMO REAGENTES	90
4.3.1 Resultados da variação da relação molar S_N:NiOAc	90
5 CONCLUSÕES	95
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	97
REFERÊNCIAS	99
APÊNDICE A – Perfil de DRX dos reagentes	105
ANEXO A – Tabela de propriedades dos compostos cristalinos	107
ANEXO B – Propriedades dos reagentes	109
ANEXO C – Propriedades dos dióis	111

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia veio evidenciar que as propriedades físico-químicas de um material dependem não só da sua composição e do seu sistema cristalino, mas também do tamanho e forma das suas nanopartículas. Gleiter em seu trabalho pioneiro de 1989⁽¹⁾, relatou diversos métodos de sínteses de materiais nanocristalinos, bem como a descrição da estrutura desses novos materiais e suas propriedades. Por causa disso um grande esforço tem sido feito no desenvolvimento de novos métodos de produção de nanomateriais com tamanho e morfologia controláveis que possam apresentar propriedades diferenciadas mas uniformes, visando novas aplicações. O diagrama de fases do sistema Ni-S apresenta várias fases de sulfetos de níquel termodinamicamente estáveis⁽²⁾, algumas delas se encontram na natureza como minerais e por isso recebem um nome próprio aceito universalmente na literatura de cristalografia, as quais são: a heazlewoodita (Ni_3S_2), a godlevskita (Ni_7S_6), a millerita (r-NiS), a polidimita (Ni_3S_4) e a vaesita (NiS_2)^{(3), (4)}. Podem ser citadas as fases sintéticas $\text{Ni}_{3\pm x}\text{S}_2$, Ni_6S_5 , r- $\text{Ni}_{7\pm\delta}\text{S}_6$, h- $\text{Ni}_{7\pm\delta}\text{S}_6$, Ni_9S_8 , r- Ni_{1-x}S , h- NiS_{1+x} , Ni_3S_4 e NiS_2 ^{(3), (5)}, sendo que estas três últimas são obtidas neste trabalho. Algumas destas são metaestáveis nas condições ambientes. Elas vêm sendo estudadas tanto academicamente quanto para fins práticos, devido às suas mais diversas aplicações, como exemplo no uso em baterias recarregáveis de lítio, em catálise para hidrodessulfurização de produtos do petróleo, no armazenamento de energia solar, etc^{(6), (7), (8)}.

Em especial, a fase hexagonal h-NiS é estudada cientificamente desde a década de 1960 devido a sua interessante transição de primeira ordem metal-semicondutor e paramagnética-antiferromagnética, ambas à mesma temperatura de 265 K, aproximadamente^{(9), (10), (11)}. Neste trabalho a fase hexagonal é produzida na dimensão nanométrica com variações nos seus parâmetros de rede e que são acompanhadas por pequenas variações estequiométricas; acompanhar o comportamento magneto-cristalino desta fase na dimensão nanométrica é o tema motivador deste trabalho, mas que aqui só vai ser apresentada sua parte estrutural.

Dentre as formas de produção dos sulfetos de níquel encontra-se na literatura o método poliol⁽¹²⁾, a precipitação homogênea⁽¹³⁾, a

moagem mecânica⁽¹⁴⁾, soluções aquosas a temperatura ambiente⁽¹⁵⁾, e solvotérmico com os mais diversos solventes: hidrazina, etanol, etilenodiamina, piridina, e pelo método hidrotérmico, entre outros^{(16), (17), (18)}. Dentre as diversas morfologias obtidas têm-se como exemplo nano-bastões^{(17), (18), (19)}, esferas⁽¹⁸⁾, esferas ocas⁽²⁰⁾, nano-flores⁽¹⁷⁾, nanouriços⁽²¹⁾, pirâmides⁽¹⁹⁾, cubos⁽²²⁾, filmes finos^{(23), (24)}, entre outros.

O objetivo deste trabalho é a produção de sulfetos de níquel nanométricos por reação sólido-líquido em uma rota sem solvente (do inglês *solventless*), em contato com o ar e pressão atmosféricas, em temperatura relativamente baixa (190°C) e tempos curtos (100 min). Este é um método relativamente novo^{(25), (19), (26)}, que consiste em misturar dois sólidos na forma de pós finos (diâmetros $\sim 1\mu\text{m}$), fundilos, e então subir a temperatura tal que ocorra a decomposição térmica de pelo menos um dos reagentes. Utilizou-se o acetato de níquel tetra hidratado (NiOAc) como fonte de níquel e a tioureia (TU) e o enxofre elementar (S_N) como fontes de enxofre, sem o uso de solventes. Também se fez o uso de dispersantes como agentes modificadores no processo de crescimento dos nanocristais.

O segundo capítulo trata da revisão bibliográfica, onde são relatadas as diversas fases do sistema Ni-S, especialmente as obtidas neste trabalho. Também são explicitadas algumas das rotas de síntese dos sulfetos de níquel, em destaque as rotas *solventless* que foram adotadas neste trabalho, bem como as possibilidades de controle sobre as características das partículas formadas com a variação dos parâmetros das sínteses. Incluem-se ainda algumas aplicações dos sulfetos de níquel. O terceiro capítulo trata da descrição dos procedimentos experimentais adotados neste trabalho. São abordadas: a metodologia de como foram realizadas as sínteses e as caracterizações das partículas como também a parte teórica que dá o alicerce para os experimentos. Destacam-se o fato de que as sínteses foram divididas em três rotas: a Rota **A**, em que os reagentes foram o NiOAc e a TU; a Rota **Ad**, em que foram adicionados dispersantes no vaso reacional da rota anterior; e a Rota **B**, em que os reagentes utilizados foram o NiOAc e o enxofre elementar S_N . O quarto capítulo expõe os resultados obtidos nas três rotas e os discute, comparando-os com a base teórica e a literatura expostos nos capítulos anteriores. O quinto capítulo consiste das conclusões tiradas sobre os resultados deste trabalho. O sexto capítulo traz sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O SISTEMA Ni-S

As diferentes fases do sistema Ni-S vêm sendo objetos de estudos para diversas aplicações. Entre estas, pode-se ter como exemplo o uso em baterias de lítio recarregáveis, catálise para hidrodesulfurização de produtos do petróleo, armazenamento de energia solar, etc^{(6), (7), (8)}.

Existe uma grande variedade de fases obtidas em laboratório, entre elas as fases cristalinas $\text{Ni}_{3\pm x}\text{S}_2$, Ni_6S_5 , $r\text{-Ni}_{7\pm\delta}\text{S}_6$, $h\text{-Ni}_{7\pm\delta}\text{S}_6$, Ni_9S_8 , $h\text{-NiS}_{1+x}$, $r\text{-Ni}_{1-x}\text{S}$, Ni_3S_4 e NiS_2 ^{(3), (5)}. Um diagrama de fases tanto de fase deficientes como de fases ricas em enxofre pode ser visto na figura 1. Este foi publicado por Singleton em 1990⁽²⁾, e ele obteve os sulfetos de níquel utilizando níquel e enxofre elementares e se apresenta em função da temperatura e concentração de enxofre. Na literatura também podem ser encontrados outros diagramas de fases, como por exemplo em função da pressão e do pH^{(27), (28)}. Algumas das fases cristalinas encontradas na natureza na forma de minerais são a heazlewoodita (Ni_3S_2), a godlevskita (Ni_7S_6), a millerita ($r\text{-NiS}$), a polidimita (Ni_3S_4) e a vaesita (NiS_2)^{(3), (4)}, e todas podem ser localizadas no diagrama da figura 1.

2.2 A FASE h-NiS

Na estequiometria em torno de 1:1, o sulfeto de níquel cristaliza-se em duas formas: uma fase hexagonal (h-NiS) de alta temperatura, e uma fase romboédrica (r-NiS) de baixa temperatura. Podem ser localizadas no diagrama de fases da figura 1 respectivamente pelas legendas “*NiS ht*” e “*NiS rt*” na região próxima da concentração de 50% de enxofre. A fase h-NiS persiste como fase metaestável à temperatura ambiente⁽³⁾, mas através de diferentes métodos pode-se conseguir uma maior estabilidade⁽²⁹⁾.

Em especial, a fase hexagonal tem sido objeto de estudo por causa de sua interessante transição de primeira ordem metal-semicondutor e paramagnética-antiferromagnética, ambas à mesma temperatura – aproximadamente 265 K^{(9), (10), (11)}. Ela possui a estrutura hexagonal do tipo NiAs – contém duas moléculas por célula unitária – e não é encontrada na natureza¹. Por possuir uma razão c/a variável, pode facilmente ser encontrada em diferentes variações estequiométricas, mas os limites dessa faixa não foram completamente determinados^{(30), (31), (3)}. Diferentemente, a variação estequiométrica da fase romboédrica mostra-se insignificante^{(27), (32), (33), (34)}. Esta última possui estrutura trigonal e é encontrada na natureza na forma do mineral chamado millerita.

¹ Certos depósitos de millerita trazem indicativos de que se depositaram originalmente na forma de h-NiS⁽⁶⁸⁾.

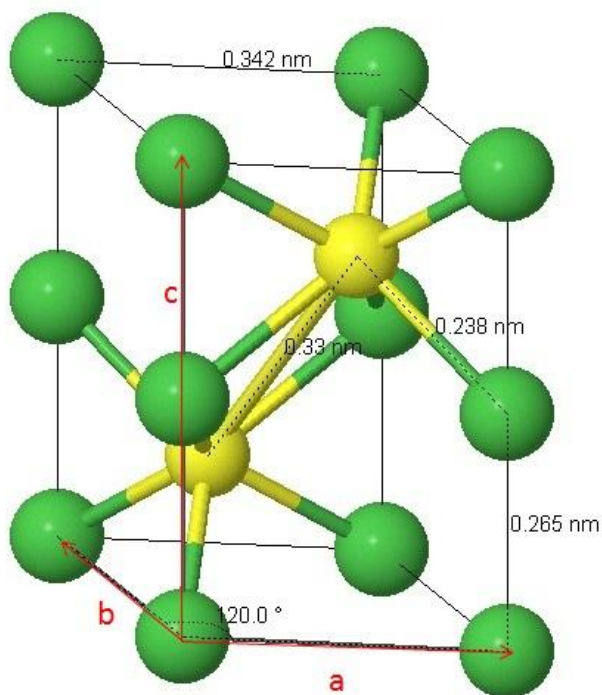


Figura 2 – Célula unitária química do h-NiS. As **esferas verdes** são os átomos de **níquel** e as **esferas amarelas** os átomos de **enxofre**
 Fonte: ICSDWeb (2011)⁽³⁵⁾.

Técnicas de recozimento reportadas na literatura se mostraram bem sucedidas ao tentarem transformar a fase hexagonal na fase romboédrica, e vice-versa^{(3), (36)}. A pertinência de tais estudos é justificada, pois esta transição tem sido associada a certas fraturas em vidros temperados onde ocorrem inclusões de NiS, por exemplo^{(37), (38)}. Na fabricação de vidros em alta temperatura, o NiS se apresenta como h-NiS, que após se esfriar vai se transformando lentamente em r-NiS. Esta última possui um volume de célula unitária 4% maior em relação à fase hexagonal, e esse aumento de volume durante a transformação $\alpha \rightarrow \beta$ (hexagonal \rightarrow romboédrica) acaba por gerar as tais fraturas no vidro. Estudos dessa transição com relação à pressão foram realizados e

indicam que a fase hexagonal também pode ser associada à fase encontrada em altas pressões^{(27), (34)}.

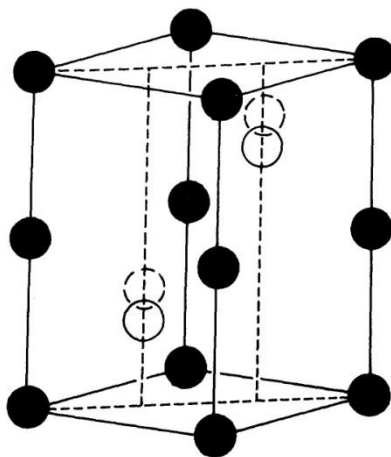


Figura 3 – Célula unitária para a estrutura hexagonal NiAs. Os círculos abertos representam as posições dos ânions quando a simetria é $P6_3/mmc$ e os círculos tracejados suas posições quando a simetria é $P6_3mc$

Fonte: Trahan e Goodrich (1970)⁽³⁹⁾.

Os mecanismos teóricos de transições do tipo metal-semicondutor em óxidos e sulfetos metálicos são estudados por teorias de bandas desde antes dos anos 1970⁽⁴⁰⁾, e o h-NiS é um exemplo claro deste tipo de transição devido a uma transição antiferromagnética⁽²⁹⁾. Estudos mostram que há apenas uma pequena distorção na rede cristalina na transição, mudando da simetria $P6_3/mmc$ da fase metálica para $P6_3mc$ na fase semicondutora abaixo da temperatura de transição, mas ela é estreita o suficiente para ser chamada de primeira ordem⁽³⁹⁾. Apesar disso, McWhan e colaboradores, verificando a dependência da pressão e o movimento relativo dos átomos de enxofre na célula unitária de monocristais em 1972, não observaram mudança na simetria⁽²⁷⁾. A figura 3 ilustra a posição dos átomos de enxofre na célula unitária nas duas diferentes simetrias.

Também já foram reportadas as variações no espectro óptico, nos parâmetros de rede e nas susceptibilidades elétrica e magnética^{(41), (42), (9), (11), (43)}. Como pode ser visto na figura 4, a estrutura de *spins* do h-NiS abaixo da temperatura de transição é lamelar. Ou seja, com planos {001} de *spins* acoplados ferromagneticamente sucedidos por planos {001} adjacentes antiferromagnéticos. O resultado disso é uma célula unitária magnética idêntica à célula unitária química (figura 2). Coey e Brusetti concluíram que a transição não pode ser explicada considerando apenas elétrons, e que a interação elétron-fônon deve ser levada em consideração^{(44), (45)}. Mais recentemente, Nakamura e colaboradores, medindo espectro de fotoemissão de alta resolução para estudar a largura de banda, concluíram que a teoria de banda de um elétron não dá conta dos dados observados⁽⁴⁶⁾. Calculando as bandas de energia, Tyler e Fry concluíram que a superfície de Fermi é complexa, sendo a condutividade advinda da contribuição tanto dos buracos quanto dos elétrons das bandas *s* e *d*⁽⁴⁷⁾.

Na literatura, os resultados dos autores divergem quanto à temperatura da transição metal-semicondutor do NiS hexagonal. Sparks e Komoto acharam que a temperatura de transição cai muito rapidamente com um aumento nas vacâncias de níquel (*cation vacancies*) – mas é pouco afetada por substituições tanto do cátion (níquel) como do ânion (enxofre)^{(11), (9)}. Recentemente, Nakamura e colaboradores estudaram substituições de Fe e Co na formação de um sistema $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{S}$ ⁽⁴⁸⁾. Para Koehler e colaboradores, a estequiometria foi o único fator significativo⁽⁴⁹⁾. Townsend e colaboradores estudaram a faixa de composições NiS-NiS_{1.02}⁽⁵⁰⁾. A transição também já foi induzida por um campo magnético e em diferentes estequiometrias^{(51), (52)}.

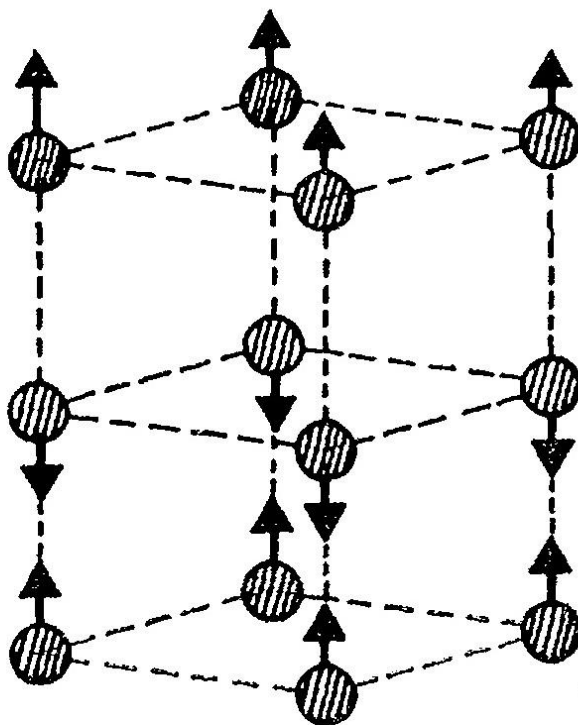


Figura 4 – Estrutura de *spins* do h-NiS. Os átomos de enxofre foram omitidos
 Fonte: Sparks e Komoto (1968)⁽¹¹⁾.

2.3 A FASE Ni_3S_4

A fase cristalina Ni_3S_4 possui célula unitária cúbica (grupo espacial $Fd\bar{3}m$). Metaestável, tipicamente sofre transformação para outras fases cristalinas do sistema Ni-S ao sofrer tratamento térmico – como para a r-NiS, a NiS_2 e a h-NiS – e dificilmente é obtida isoladamente em laboratório^{(3), (53)}. Apesar disso, na literatura podem ser

encontradas rotas bem-sucedidas de síntese da fase Ni_3S_4 cúbica monofásica⁽⁵³⁾.

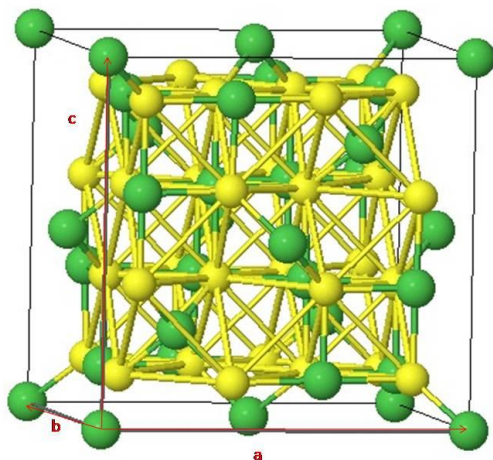


Figura 5 – Célula unitária do Ni_3S_4 . As esferas verdes são os átomos de níquel e as amarelas os átomos de enxofre
Fonte: ICSDWeb (2011)⁽³⁵⁾.

A célula unitária da fase Ni_3S_4 pode ser visualizada na figura 5. A polidimita faz parte do grupo dos tiospinélios. Estes são um grupo de minerais compostos de sulfetos com a fórmula $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$. Para a polidimita, fica $\text{Ni}^{2+}\text{Ni}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$. Parte da instabilidade desta fase pode ser explicada pela presença do Ni^{3+} , pois este é extremamente raro. O níquel é mais estável na forma do Ni^{2+} .

2.4 A FASE NiS_2

Esta é a fase mais rica em enxofre do sistema binário $\text{Ni-S}^{(3)}$. Possui a mesma estrutura da pirita, mineral de fórmula química FeS_2 , cúbica, grupo espacial $Pa\bar{3}$, onde os átomos de níquel estão dispostos

em uma sub-rede fcc e os átomos de enxofre ficam entremeados a eles. A célula unitária pode ser visualizada na figura 6, onde vale notar que no centro da célula acontece uma ligação enxofre-enxofre. O NiS_2 é um semiconductor paramagnético à temperatura ambiente. Possui uma transição para a fase antiferromagnética a aproximadamente 40 K, e torna-se fracamente ferromagnético à aproximadamente 30 K⁽⁵⁴⁾. O mineral relacionado a esta fase é a vaesita.

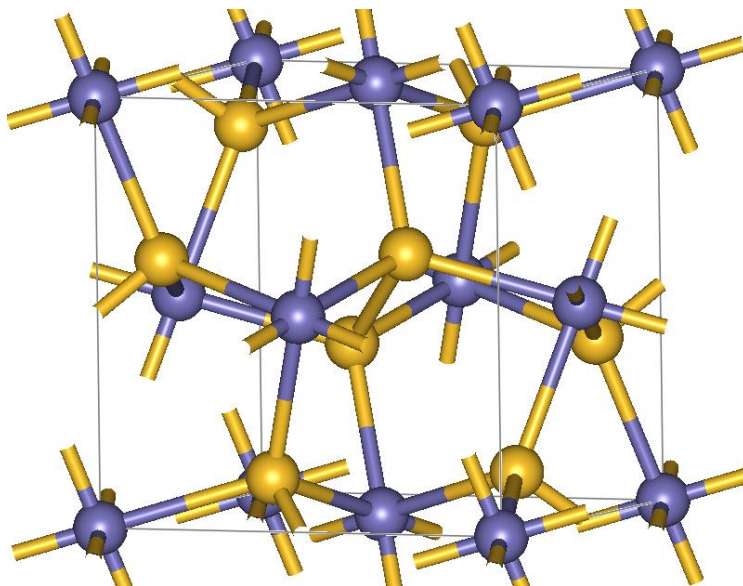


Figura 6 – Célula unitária do NiS_2 . As esferas azuis são os átomos de níquel e as laranjas os átomos de enxofre
Fonte: Wikipedia (2011)⁽⁵⁵⁾.

2.5 FASES AMORFAS

Em vista da forte ligação química covalente entre o níquel e o enxofre, as fases amorfas de NiS são mais raras. A literatura recente apresenta exemplos de sulfetos de níquel nanoestruturados amorfos; como exemplo, em 2009 Huang e colaboradores produziram sulfeto de níquel com diâmetros de poucos nanômetros, com fórmula química

aproximada de $\text{NiS} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, onde as moléculas de água se arranjam como uma capa, formando uma estrutura do tipo *core-shell*⁽⁵⁶⁾.

A fim de explorar a estrutura *core-shell*, pesquisadores empregam técnicas para promover a cristalização do material amorfo. Dependendo das condições de envelhecimento, as amostras podem cristalizar-se em diferentes fases de sulfetos de níquel cristalinos^{(57),(22)}.

2.6 A PRODUÇÃO DOS SULFETOS DE NÍQUEL NA LITERATURA

Originalmente, produziam-se sulfetos de níquel através de reações de estado sólido ou vapor, com a combinação direta dos elementos níquel e enxofre. Mas desde a introdução de materiais nanoestruturados em 1989 por Gleiter⁽¹⁾, muitos pesquisadores vêm dando mais atenção aos métodos de preparação, propriedades e controle sobre a sua morfologia. E para tal, as mais diversas técnicas vêm sendo empregadas para controlar o crescimento e a morfologia de materiais, obtendo-se uma gama de propriedades físicas e químicas. Com os sulfetos de níquel não foi diferente, e a literatura traz os mais diversos métodos e nas mais diversas formas de produção dos sulfetos de níquel, entre eles o método poliol⁽¹²⁾, precipitação homogênea⁽¹³⁾, a moagem mecânica⁽¹⁴⁾, soluções aquosas a temperatura ambiente⁽¹⁵⁾, e solvotérmico com os mais diversos solventes: hidrazina, etanol, etilenodiamina, piridina, e pelo método hidrotérmico, entre outros^{(16),(17), (18)}. As diferentes técnicas e variações nos seus parâmetros têm gerado sulfetos de níquel nas mais diversas morfologias, entre elas nano-bastões^{(17), (18), (19)}, esferas⁽¹⁸⁾, esferas ocas⁽²⁰⁾, nano-flores⁽¹⁷⁾, nano-ouriços⁽²¹⁾, pirâmides⁽¹⁹⁾, cubos⁽²²⁾, filmes finos^{(23),(24)}, entre outros.

2.7 O USO DE DISPERSANTES

As características dos materiais nanoparticulados se devem basicamente à sua composição estrutural, estrutura cristalina e da estrutura das nanopartículas que o constituem, como o seu tamanho, a sua morfologia, a sua área específica e a sua porosidade. Tais

características podem diferir significativamente dos materiais macroscópicos de mesma composição estrutural e estrutura cristalina⁽⁵⁸⁾.

Surfactantes vêm sendo empregados como dispersantes e agentes modificadores a fim de controlar o tamanho e a morfologia das partículas, e assim estudar as mudanças em suas propriedades. Podemos encontrar na literatura rotas bem-sucedidas do controle dessas características em diversas fases de sulfetos de níquel^{(22), (21), (18)}.

Várias das aplicações das nanopartículas dependem fortemente das propriedades das suas superfícies. Os surfactantes têm sido usados como agentes capeantes no processo de modificação das superfícies das nanopartículas, melhorando a sua dispersibilidade e aumentando a sua estabilidade⁽⁵⁹⁾.

2.8 A ROTA SEM SOLVENTE

Utilizamos uma rota sem solvente (em inglês *solventless*) similar à utilizada por Xu e Zhang em 2008⁽²⁵⁾, onde em contato com o ar atmosférico ocorre a fusão seguida da decomposição térmica de pelo menos um dos reagentes. Os mesmos já apresentavam como vantagens do método a sua simplicidade, baixo custo, tempos de reação curtos e baixa temperatura utilizada. Adiciono aqui como vantagens o fato de que a rota possuiu uma única etapa, o que a torna ainda mais simples de ser reproduzida e a ausência de certos parâmetros de controle relativamente difíceis, como o pH e a pressão. Outros pesquisadores já trabalharam com sulfetos de níquel com rotas *solventless*, mas de uma maneira bastante diferente desta^{(19), (26)}. Inicialmente, devido à bem-sucedida obtenção de diversos sulfetos metálicos utilizando-se de tioureia e acetatos metálicos com o método⁽²⁵⁾, optamos por escolher a tioureia e o acetato de níquel como reagentes - respectivamente fontes de enxofre e níquel. Entretanto, Xu não estuda nenhum sulfeto de níquel; por isso é a proposta deste trabalho adaptar e expandir o seu método para explorar novas fases e novas morfologias de sulfetos de níquel.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão descritos os materiais (entre eles, os reagentes), equipamentos (forno, cadinhos, centrífuga, estufa, balança, difratômetro de DRX, microscópios eletrônicos, etc) e métodos utilizados na síntese e caracterização das amostras (método de preparação das amostras, lavagem, armazenamento, etc).

3.1 REAGENTES

Os reagentes químicos foram adquiridos de diferentes indústrias químicas. A Tabela 1 mostra as indústrias das quais eles foram adquiridos.

Tabela 1- Reagente químico e respectivo fabricante

Reagente	Indústria	Pureza
Tioureia (NH_2CSNH_2)	Nuclear	P.A.
Acetato de níquel ($\text{C}_4\text{H}_6\text{NiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	Vetec	P.A.
Enxofre puro	Vetec	P.A.
Etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)	Vetec	P.A.
Trietilenoglicol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4$)	Vetec	P.A.
PEG 400 ($\text{C}_{2n+2}\text{H}_{4n+6}\text{O}_{n+2}$, $n = 8,2 \text{ a } 9,1$)	Synth	U.S.P.
PEG 4000 ($\text{C}_{2n+2}\text{H}_{4n+6}\text{O}_{n+2}$, $n \sim 90$)	Vetec	P.A.
Cloreto de sódio (NaCl)	Vetec	P.A.

3.2 FORNO, CADINHOS

Para o aquecimento dos cadinhos, junto dos reagentes, foi utilizado um forno de formato cilíndrico. O aquecimento provém das paredes do cilindro, aquecendo o cadinho uniformemente e minimizando o gradiente térmico. Este forno foi fabricado no próprio laboratório.

O forno consiste em um cilindro de alumínio recoberto com resina epóxi pela superfície externa do cilindro de alumínio, onde foi então uniformemente enrolado um fio de níquel-cromo, com resistência linear de aproximadamente 32 ohms por metro. Então o forno possui resistência de 120 ohms, e para se atingir a temperatura de 190°C a tensão utilizada é de 85 V e a corrente de 0,71 A, o que gera um consumo de 180 W·h. O cilindro de alumínio foi colocado dentro de um vaso de argila e o espaço vazio entre o cilindro e o vaso foi preenchido com gesso. Foi usada resina epóxi para recobrir a parte externa do cilindro, para que não houvesse um curto circuito entre o fio de níquel-cromo e o cilindro, criando uma boa uniformidade térmica no interior deste. Como tampa para o forno, foi usada uma tampa também de argila, com um pequeno orifício para inserir o termopar, o qual é ancorado em um bloco de siporex. O custo do forno é baixo e o controle da temperatura é bom, com estabilidade térmica melhor que $\pm 1^\circ\text{C}$ durante várias horas. O empenho para que não houvesse perda de calor foi por causa do tempo de reação usado nas sínteses, uma hora por exemplo. O cilindro metálico atua como espelho de radiação infravermelho. A geometria cilíndrica do forno, com pouca convecção, permitiu a redução do tempo de subida para atingir a temperatura de síntese, o que ajuda na obtenção de uma menor dispersão no tamanho dos cristalitos formados. Abaixo, na figura 7, segue um esquema do forno, bem como outros componentes, utilizados durante as sínteses.

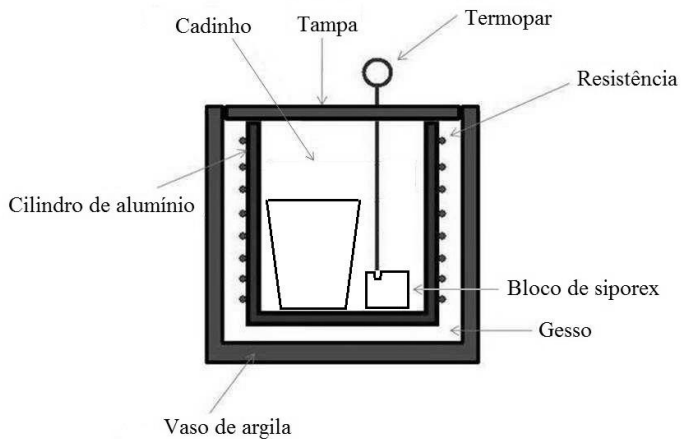


Figura 7 – Esquema do forno utilizado nas sínteses

Fonte: Adaptado de Koch (2009)⁽⁶⁰⁾.

Durante a reação os reagentes são mantidos dentro de cadinhos de porcelana, como os da foto da figura 8.



Figura 8 – Cadinhos de porcelana

3.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a síntese do sulfeto de níquel foi utilizada uma rota que dispensa o uso de solventes – do inglês *solventless*, onde os reagentes são mantidos em um cadinho de porcelana e aquecidos em um forno com contato com a pressão e ar atmosféricos, até que ocorre a fusão seguida da decomposição térmica de pelo menos um dos reagentes e o outro podendo permanecer na fase sólida ou fundida, ocorrendo processos locais que possibilitam a reação. Para todos os casos a serem apresentados a fonte de níquel foi o acetato de níquel (NiOAc , $\text{C}_4\text{H}_6\text{NiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), o qual foi utilizado 2,5 mmol (0,622 g) em cada reação. Como fontes de enxofre foram utilizados dois reagentes em situações distintas, sendo esses a tioureia (TU, NH_2CSNH_2) para a Rota **A**, e o enxofre puro (S_N , S) para a Rota **B**. As quantidades utilizadas destes dois últimos reagentes foram de uma, duas e três vezes o número de mols de acetato de níquel utilizados em cada reação, mais um adicional de 10% para compensar perdas desses reagentes devido à evaporação, visto que tanto a TU quanto o S_N são a fase com maior pressão de vapor na temperatura de trabalho de suas respectivas rotas.

A figura 9 mostra um gráfico TGA-DSC da TU. Podemos observar um pico endotérmico em aproximadamente 185°C , que se deve à fusão da TU. No estado líquido, aumentaríamos enormemente as interfaces e as áreas de contato deste reagente com a fonte de níquel, promovendo uma maior eficácia na produção do material resultante e permitindo que a reação ocorra em uma temperatura relativamente baixa e em um curto tempo de reação. A curva TGA mostra uma perda acentuada de massa no intervalo de $\sim 200^\circ\text{C}$ a $\sim 300^\circ\text{C}$ e que corresponde a um complexo processo de decomposição da $\text{TU}^{(61)}$, e que desejamos que não fizesse parte da nossa reação. Então optamos pela temperatura de 190°C , que é intermediária à fusão da TU e à sua decomposição, o que exigiu um controle mais rigoroso de temperatura. Nesta temperatura, o acetato de níquel ainda se encontra no estado sólido^{(62), (63)}.

Acredita-se que, com isso, o rendimento das reações é melhorado.

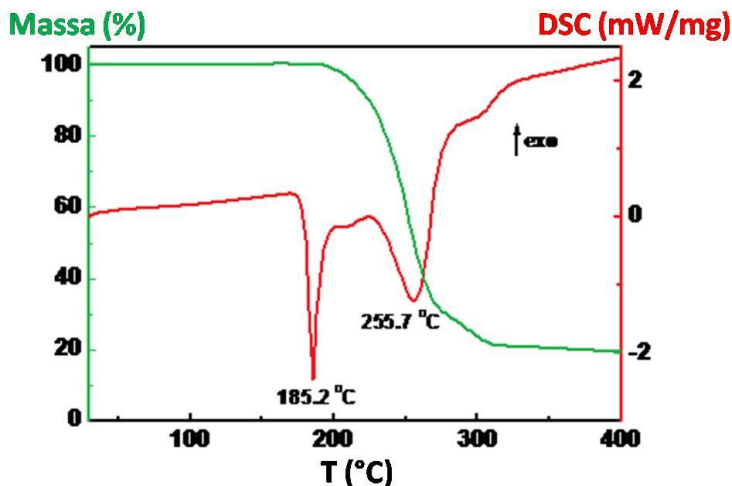
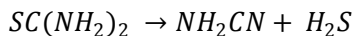


Figura 9 – DSC-TGA da TU

Fonte: Adaptado de Xu e Zhang (2008)⁽²⁵⁾.

A partir de $\sim 180^{\circ}\text{C}$ a TU libera produtos gasosos conforme a equação abaixo:



Acreditamos que é neste momento em que ocorre a sulfetação do NiOAc, e então ocorre a formação de sulfetos de níquel.

Na outra rota de síntese (Rota **B**), utilizamos o enxofre puro em substituição à tioureia. O enxofre funde a 119°C , portanto teríamos novamente um ambiente de reação líquido-sólido a baixa temperatura e em contato com o ar. Mas à temperatura de 159°C ocorre, bruscamente, um aumento da viscosidade do enxofre fundido até um máximo obtido a 195°C , e então voltando a diminuí-la até 400°C , quando o líquido readquire a mobilidade^{(64), (65)}. Isso se deve a um processo de polimerização que se inicia em aproximadamente 159°C , em que as moléculas cíclicas S_8 (relativamente pequenas e aproximadamente esféricas) sofrem ruptura, e se têm início o surgimento de moléculas em forma de longas cadeias. Estas encontram o seu comprimento máximo

de um milhão de átomos a 166°C. Uma das configurações possíveis é o S_8 , que se organiza em um octógono e está presente também no enxofre sólido. Como as moléculas poliméricas possuem número variável de enxofres, elas são geralmente representadas por S_N .

Como o comportamento das nanopartículas inorgânicas depende fortemente de suas propriedades superficiais, processos como o capeamento de suas superfícies com moléculas orgânicas vêm sendo estudadas. Alguns dos resultados interessantes que podem ser obtidos são mudanças em seus espectros óticos e melhores estabilidade e dispersibilidade. Modificamos a rota com TU e NiOAc adicionando dispersantes no vaso reacional a fim de se obter essas características de materiais capeados, caracterizando esta como a Rota **Ad**. Entre os dispersantes utilizados estão o etilenoglicol (EG, $C_2H_6O_2$), trietilenoglicol (TEG, $C_6H_{14}O_4$), polietilenoglicol 400 (PEG 400, $C_{2n}+2H_{4n+6}O_{n+2}$, $n = 8,2$ a $9,1$) e polietilenoglicol 4000 (PEG 4000, $C_{2n+2}H_{4n+6}O_{n+2}$, $n \sim 90$), além de um dispersante sólido e anidro, o cloreto de sódio (NaCl, NaCl).

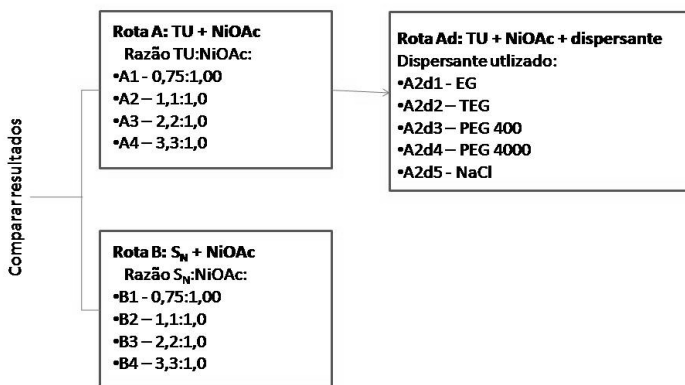


Figura 10 – Diagrama de bloco das rotas adotadas

Pode-se observar um diagrama de bloco na figura 10, que resume as rotas com os diferentes reagentes e dispersantes mencionados. As sínteses nas quais a fonte de enxofre foi a TU estão englobadas na rota **A**. Subjugada a esta última encontra-se a rota **Ad**, onde os dispersantes foram adicionados na reação. As sínteses em que a fonte de enxofre foi o S_N estão no conjunto da Rota **B**.

3.3.1 Rota A: Sínteses com TU e NiOAc como reagentes

Segue uma descrição passo a passo do procedimento adotado para a síntese. Utilizou-se a amostra A2 como exemplo.

1. Pesar 2,5 mmol (0,622 g) de NiOAc e moer suavemente em um graal de ágata até obter uma granulometria da ordem de poucos microns.
2. Pesar 2,75 mmol (0,209 g) de TU e moer da mesma forma que para o NiOAc, e então, com a ajuda de um bastão de vidro, misturá-los adequadamente em um cadinho de porcelana. O processo de moagem se deve para aumentar a área específica dos reagentes, facilitando a reação.
3. O cadinho, junto dos reagentes, é levado ao forno e aquecido até a temperatura de 190°C durante 100 minutos. Antes de colocar o cadinho no forno, este foi pré-aquecido a 200°C de modo a minimizar o tempo de subida até a temperatura de reação. Isso se deve ao fato de que o forno tem a sua temperatura demasiadamente diminuída pela troca de calor com o conjunto cadinho + reagentes, pois estes estão à temperatura ambiente ao colocá-los no forno. Após algum tempo, a tensão aplicada é ajustada de forma que em nenhum momento a temperatura do sistema da reação ultrapasse os 190°C.
4. Após retirar o cadinho do forno, ele foi levado à frente de um ventilador para, forçadamente, resfriá-lo até a temperatura ambiente. Obtém-se, então, um material negro que passará pelo processo de lavagem e secagem.

Um fluxograma simplificado da síntese é mostrado na imagem da figura 11, sendo usada como exemplo a amostra A2.

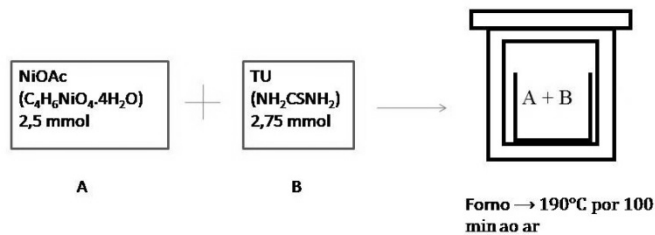


Figura 11 – Fluxograma simplificado exemplificando a reação envolvendo TU e NiOAc, na relação molar 1,1:1,0 para a amostra A2

3.3.1.1 Variação da relação molar TU:NiOAc

Nós testamos diferentes proporções molares de TU com relação às utilizadas no NiOAc. Foram geradas quatro diferentes amostras, A1, A2, A3 e A4, com as proporções de TU:NiOAc sendo, respectivamente, 0,75:1,00; 1,1:1,0; 2,2:1,0; e 3,3:1,0. A Tabela 2 ilustra esse conjunto de amostras.

Tabela 2- Conjunto das amostras da Rota A

Amostra	Razão TU:NiOAc	Temperatura (°C)	Tempo (min)
A1	0,75:1,0	190	100
A2	1,1:1,0	190	100
A3	2,2:1,0	190	100
A4	3,3:1,0	190	100

3.3.1.1.1 Testes com o tempo de reação

Foram testados três tempos de reação - 60, 80 e 100 minutos - para a relação molar TU:NiOAc de 1,1:1,0 e sem alterações nos outros parâmetros, como descritos em 3.3.1. O resultado foi utilizado como base para estabelecermos o tempo de reação para as outras sínteses (Tabela 3).

Tabela 3- Conjunto das amostras da Rota A

Amostra	Razão TU:NiOAc	Temperatura (°C)	Tempo (min)
A2_b	1,1:1,0	190	60
A2_c	1,1:1,0	190	80
A2	1,1:1,0	190	100

3.3.2 Rota Ad: Sínteses com a adição de dispersantes aos reagentes

Outra abordagem seguida foi a de adicionar um surfactante aos reagentes, para atuar como dispersante. Para tal, foram testadas cadeias de diferentes tamanhos de glicóis. A Tabela 4 ilustra este conjunto de amostras.

Tabela 4- Conjunto das amostras da Rota Ad

Amostra	Dispersante (quantidade)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
A2d1	EG (1,113 g)	190	100
A2d2	TEG (1,124 g)	190	100
A2d3	PEG 400 (1,128 g)	190	100
A2d4	PEG 4000 (0,445 g)	190	100
A2d5	NaCl (14,610 g)	190	100

Segue uma descrição passo a passo de como se procedeu tipicamente com a síntese. A sequência é muito semelhante com a utilizada para a amostra A2, com a diferença de que, antes de ir ao forno, o dispersante é adicionado.

1. Pesar 2,5 mmol (0,622 g) de NiOAc e moer suavemente em um graal de ágata até obter uma granulometria da ordem de poucos microns.

2. Pesar 2,75 mmol (0,209 g) de TU e moer da mesma forma que para o NiOAc, e então, com a ajuda de um bastão de vidro, misturá-los adequadamente em um cadinho de porcelana. O processo de moagem se deve para aumentar a área específica dos reagentes, facilitando a reação.

3. O dispersante é adicionado em uma quantidade que permeie todo o material e misturado com a ajuda do bastão de vidro.

4. O cadinho, junto dos reagentes e o dispersante, é levado ao forno e aquecido até a temperatura de 190°C durante 100 minutos. Antes de colocar o cadinho no forno, este foi pré-aquecido a 200°C de modo a minimizar o tempo de subida até a temperatura de reação. Isso se deve ao fato de que o forno tem a sua temperatura demasiadamente diminuída pela troca de calor com o conjunto cadinho + reagentes, pois estes estão na temperatura ambiente aos colocá-los no forno. Após algum tempo a tensão aplicada é ajustada de forma que em nenhum momento a temperatura do sistema da reação ultrapasse os 190°C.

5. Após retirar o cadinho do forno, ele foi levado à frente de um ventilador para, forçadamente, resfriá-lo até a temperatura ambiente. Obtém-se então um material negro que passará pelo processo de lavagem e secagem.

Um fluxograma simplificado da síntese é mostrado na imagem abaixo (figura 12).

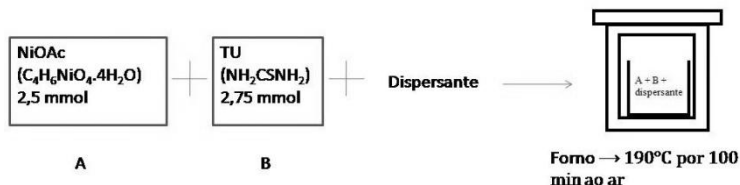


Figura 12 – Fluxograma simplificado da reação envolvendo TU + NiOAc + dispersante

3.3.2.1 Adição de dispersantes líquidos com cadeias de diferentes tamanhos de glicóis

As cadeias de glicóis utilizadas, juntamente com as respectivas sínteses geradas, foram: EG, A2d1; TEG, A2d2; PEG 400, A2d3; PEG 4000, A2d4. Destes, o único sólido à temperatura ambiente é o PEG 4000, do qual foi utilizado 0,445 g. Dos demais, foi adicionado 1 mL aos reagentes. Todos os dispersantes supracitados apresentam ponto de ebulição acima de 190°C, bem como são relativamente estáveis à temperatura de síntese (190°C) e têm seu ponto de fusão abaixo desta.

3.3.2.2 Adição de um dispersante sólido

Outra abordagem dentro da linha dos dispersantes foi a utilização de um dispersante sólido e anidro, gerando assim a amostra A2d5. Algumas das cadeias de glicóis utilizadas são sólidas à temperatura ambiente, mas acabam por fundir à temperatura que utilizamos para as reações. Acabamos por escolher o NaCl anidro como dispersante sólido.

Ao possuir um ponto de fusão bem acima da temperatura da síntese, esse permaneceria no estado sólido e cumpriria a função a qual estávamos interessados. O NaCl utilizado passou por um processo de secagem. Primeiramente foi moído num graal de ágata com a ajuda de um pistilo, e então foi levado para uma estufa à vácuo a 160°C por 3 h, a fim de eliminar a água.

Cada mol de níquel presente na reação (no nosso caso, no formato de um composto inorgânico, o NiOAc) foi disperso em 100 mols do dispersante sólido, ou seja: a razão molar NiOAc:NaCl foi de 1:100 (o que corresponde a 14,610 g de NaCl). Queríamos com isso que, estatisticamente, fosse muito improvável que, durante a reação, um átomo de níquel encontrasse outro átomo também de níquel.

3.3.3 Rota B: Sínteses com S_N e NiOAc como reagentes

O enxofre elementar, aqui representado por S_N, funde a 115°C. Portanto, a 190°C está no estado líquido e tem boa estabilidade no ar. Segue uma descrição passo a passo de como se procedeu tipicamente com a síntese. Utilizou-se a amostra B2 como exemplo.

1. Pesar 2,5 mmol (0,622 g) de NiOAc e moer suavemente em um graal de ágata até obter uma granulometria da ordem de poucos microns.
2. Pesar 2,75 mmol (0,088 g) de S_N e moer da mesma forma que para o NiOAc, e então, com a ajuda de um bastão de vidro, misturá-los adequadamente em um cadinho de porcelana. O processo de moagem se deve para aumentar a área específica dos reagentes, facilitando a reação.
3. O cadinho, junto dos reagentes, é levado ao forno e aquecido até a temperatura de 190°C durante 100 minutos. Antes de colocar o cadinho no forno, este foi pré-aquecido a 200°C de modo a minimizar o tempo de subida até a temperatura de reação. Isso se deve ao fato de que o forno tem a sua temperatura demasiadamente diminuída pela troca de calor com o conjunto cadinho + reagentes, pois estes estão na temperatura ambiente aos colocá-los no forno. Após algum tempo a tensão aplicada é ajustada de forma que em nenhum momento a temperatura do sistema da reação ultrapasse os 190°C.
4. Após retirar o cadinho do forno ele foi levado à frente de um ventilador para, forçadamente, resfriá-lo até a temperatura ambiente.

Obtém-se então um material negro que passará pelo processo de lavagem e secagem.

Um fluxograma simplificado da síntese é mostrado na imagem da figura 13, sendo usada como exemplo a amostra B2.

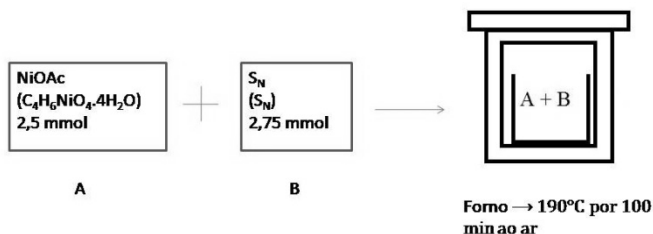


Figura 13 – Fluxograma simplificado exemplificando a reação envolvendo S_N e NiOAc na proporção molar 1,1:1,0 para a amostra B2

2.1.1.1 Variação da relação molar S_N:NiOAc

Nós testamos diferentes proporções molares de S com relação às utilizadas no NiOAc. Foram geradas quatro diferentes amostras, B1, B2, B3 e B4, com as proporções de S_N:NiOAc sendo, respectivamente, 0,75:1,00; 1,1:1,0; 2,2:1,0; e 3,3:1,0.

A Tabela 5 ilustra este conjunto de amostras.

Tabela 5- Conjunto das amostras da Rota B

Amostra	Razão S _N :NiOAc	Temperatura (°C)	Tempo (min)
B1	0,75:1,0	190	100
B2	1,1:1,0	190	100
B3	2,2:1,0	190	100
B4	3,3:1,0	190	100

3.4 LAVAGEM E ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS

Descrição dos materiais e métodos utilizados durante a lavagem, secagem, pesagem e armazenagem das amostras.

3.4.1 Centrifugação

3.4.1.1 Protocolo de lavagem das amostras

Todas as amostras seguiram o mesmo processo de lavagem:

1. A amostra foi retirada do cadinho de porcelana com a ajuda de uma espátula e colocada em tubos de ensaio junto com água destilada. Com a ajuda de um bastão o material foi agitado para se misturar à água destilada.
2. O material foi centrifugado até 3000 RPM para decantar todo o material sólido da suspensão aquosa, e assim descartar o solvente. O processo foi repetido três vezes.
3. Agora a amostra é centrifugada em etanol. O etanol permitiu extrair a água da superfície do material, otimizando a secagem. Repetiu-se o processo três vezes.

Esse protocolo foi modificado para as amostras que utilizavam o S_N como reagente. Nestas, a lavação se iniciava com tolueno para a retirada do excesso de S_N que não reagiu, sendo então repetida uma vez.

3.4.1.2 Centrífuga

Para a centrifugação das amostras foi utilizada uma centrífuga CENTRIBIO de 4000 RPM (figura 14).



Figura 14 – Centrífuga CENTRIBIO utilizada no LAbMoss

3.4.2 Secagem

As amostras foram secas em uma estufa marca Marconi modelo MA 030/12 (figura 15) a 90° durante uma hora e sob vácuo, para então serem temporariamente armazenadas em dessecador de sílica-gel.



Figura 15 – Estufa Marconi modelo MA 030/12 do LabMoss

3.4.3 Pesagem

A balança utilizada para medir a massa das amostras e reagentes foi da marca Gehaka modelo BG200 (figura 16).



Figura 16 – Balança Geheka modelo BG200 do LabMoss

3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A identificação das fases em amostras de pó pode ser feita utilizando-se a difração de raios X, através dos perfis de picos obtidos pelas reflexões características das amostras em determinados ângulos entre a fonte de raios X e o detector. Na prática, um pico de difração aparece quando a Lei de Bragg for satisfeita. A Lei de Bragg é dada pela seguinte relação matemática:

$$2 \cdot d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda$$

onde d_{hkl} é a distância entre planos cristalográficos adjacentes de índice de Miller (hkl), θ é o ângulo entre o feixe incidente e o plano cristalográfico, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e n é um número inteiro⁽⁶⁶⁾. A altura, largura e posição desses picos também trazem muitas informações acerca do material. Um exemplo disso é a fórmula de Scherrer, que pode ser utilizada para estimar o diâmetro médio dos cristais da amostra através das posições e das larguras a

meia-altura dos principais picos⁽⁶⁶⁾. Matematicamente, a fórmula de Scherrer pode ser escrita como

$$\tau = \frac{\kappa \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta_{hkl}}$$

sendo que

$$\beta = \beta_{obs} - \beta_{std}$$

onde τ é o diâmetro médio do cristal medido na direção perpendicular a um conjunto de planos de índice de Miller (hkl), κ é o fator de forma e depende da forma do cristal, β_{obs} é o alargamento observado do pico, β_{std} é a contribuição instrumental para o alargamento do pico, β é a contribuição da amostra para o alargamento do pico e θ_{hkl} é o ângulo da reflexão em questão. O alargamento dos picos é dado em radianos. Utilizamos o fator de forma κ igual a 0,9. Tipicamente, o fator de forma varia entre 0,7 e 1,0 para as mais diversas formas, entre elas esferas, cubos, tetraedros e octaedros. Optamos por simplificar o cálculo e aproximar os cristalitos para o formato esférico, justificando o valor assumido para κ .

Outros métodos se utilizam dos difratogramas de raios X para obter informações sobre as amostras. O método de Rietveld faz um ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, de um perfil gerado teoricamente com o perfil dos dados experimentais de uma difração de raios X ou nêutrons. Neste trabalho foram utilizados perfis de raios X de amostras de pó. Através dos ajustes desse perfil teórico podem-se inferir várias características da amostra, como por exemplo quantificar fases, quantificar a cristalinidade da amostra, identificar os tamanhos dos parâmetros de rede, etc.

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro marca PANalytical modelo X'PERT MPD-PRO (figura 17), na geometria $\theta - 2\theta$, utilizando radiação de cobre com $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. A identificação dos picos foi feita através do programa X'PERT HIGHSCORE PLUS.



Figura 17 – Difratorômetro de raios X do LDRX

Fonte: http://ldrx.fisica.ufsc.br/index_arquivos/image4161.jpg (26/04/2011).

Para amostras de pó com pouco material, a PANalytical ofereceu um porta-amostra de silício *zero-background*. Alternativamente, produzimos porta-amostras de vidro com uma cavidade para colocar pequenas quantidades de amostra. A figura 18 faz um comparativo entre duas DRX de um material com difratograma de raios X amorfo, sendo a primeira de uma amostra para a qual se utilizou do silício *zero-background* como porta-amostra, e a segunda é a mesma amostra utilizando porta-amostra de vidro produzido pelo Laboratório de Espectroscopia Mössbauer (LabMoss).

Para fins práticos, o porta-amostra de vidro se mostrou eficiente para a aquisição dos difratogramas das amostras de sulfetos de níquel deste trabalho.

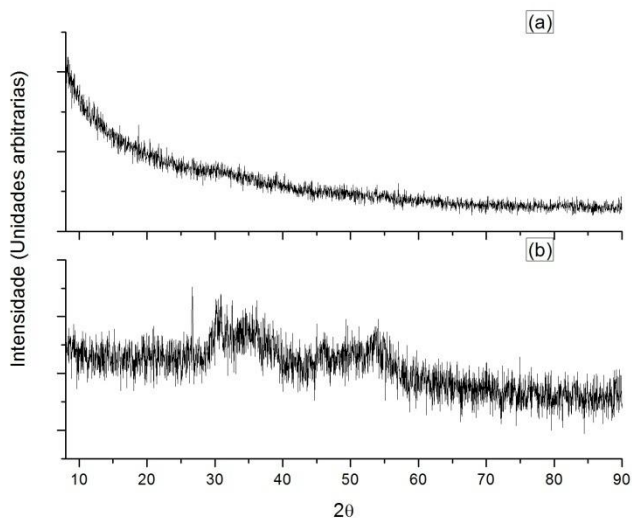


Figura 18 – Perfil da DRX da amostra A2d1, que utilizou o EG como dispersante: a) utilizando o porta-amostra de silício *zero-background*; b) utilizando o porta-amostra de vidro produzido no LabMoss

3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO (MEVEC)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo foram feitas com o equipamento da marca JEOL modelo JSM-6701F Scanning Electron Microscope de 30 kV (figura 19).



Figura 19 – JEOL JSM-6701F Scanning Electron Microscope do LCME
Fonte: <http://lcme.ufsc.br/files/2010/08/FEG.jpg> (26/04/2011).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aqui serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações das amostras. A figura 21 traz um diagrama que sintetiza as diferentes rotas adotadas neste trabalho.

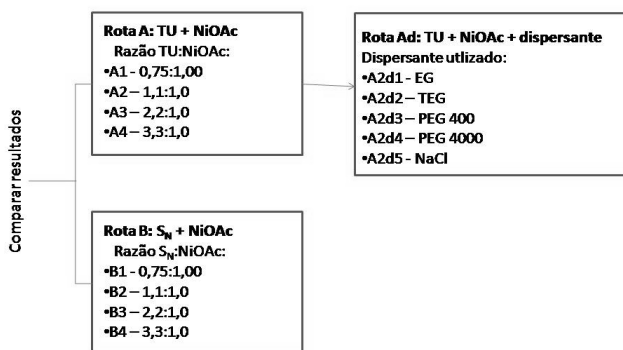


Figura 20 – Diagrama de bloco das rotas adotadas

Na seção 4.1 serão discutidos os resultados da Rota **A**. As sínteses desta rota utilizaram a TU e o NiOAc como reagentes, das quais tivemos o h-NiS como principal produto. Foi estudado o efeito da variação da relação molar TU:NiOAc. Para justificar o tempo de reação escolhido, foram feitos testes com tempos diferentes.

Na seção 4.2 são discutidos os resultados da Rota **Ad**. As sínteses desta rota utilizaram a adição de dispersantes aos reagentes da Rota **A**. Foram observados os efeitos da adição de dióis com cadeias de diferentes tamanhos na reação. O principal produto foi novamente o h-NiS. Também foi feita a adição de um dispersante sólido, o NaCl anidro, que surpreendentemente trouxe como produto o NiS₂. Também mostramos os resultados do bem-sucedido tratamento solvotérmico da amostra amorfa obtida com a adição do etilenoglicol, que inicialmente se mostrou bastante amorfizada à DRX de cobre.

Na seção 4.3 serão discutidos os resultados da Rota **B**. As sínteses desta rota utilizaram o S_N e o NiOAc como reagentes, das quais tivemos o NiS_2 como principal produto. Foi estudado o efeito da variação da relação molar $S_N:NiOAc$. Aproveitamos para fazer um paralelo entre todos os resultados apresentados.

4.1 RESULTADOS DA ROTA A: SÍNTESES COM TU E NiOAc COMO REAGENTES

O principal produto obtido neste conjunto de amostras foi o h-NiS - sulfeto de níquel hexagonal na estequiometria 1:1. Na próxima seção terciária verificamos o efeito da variação da relação molar TU:NiOAc, e na seção quaternária justificamos o tempo de reação escolhido. O diagrama de bloco da figura 22 dá ênfase na Rota **A**, que será discutida nesta sessão.

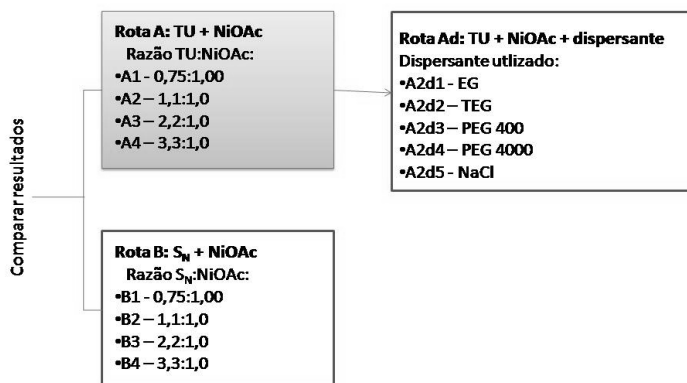


Figura 21 – Diagrama de bloco das rotas adotadas. Em destaque a Rota **A**

4.1.1 Resultados da variação da relação molar TU:NiOAc

Os perfis de DRX deste conjunto de amostras podem ser vistos na figura 23. Os picos da fase h-NiS são identificados por *, constituindo-se da fase majoritária em todos os quatro perfis. Esses se encontram todos ligeiramente deslocados para ângulos maiores em relação ao h-NiS cristalino (JCPDS 01-075-0613), indicando uma pequena contração da célula unitária. Não há resquícios dos reagentes, como pode ser visto ao fazer a comparação com os perfis de DRX dos reagentes presentes na figura 45 no Apêndice A, e não há outros produtos formados além dos sulfetos de níquel identificados.

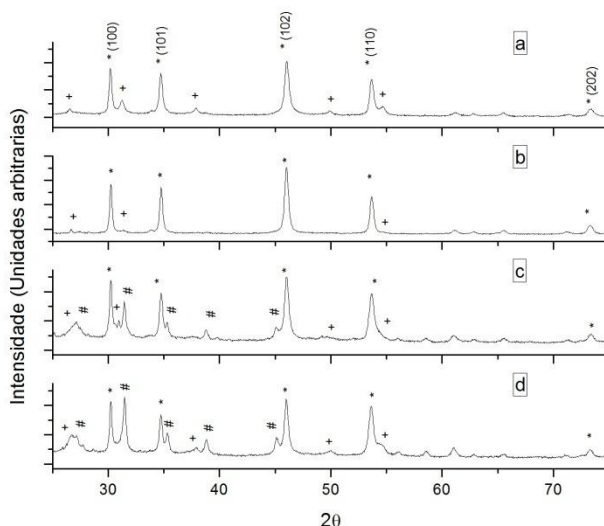


Figura 22 – Perfil da DRX dos produtos de sulfeto de níquel da Rota A, utilizando-se a TU e o NiOAc como reagentes em diferentes proporções molares. Temos, respectivamente, as seguintes amostras e razões molares TU:NiOAc: a) A1 - 0,75:1,00; b) A2 - 1,1:1,0; c) A3 - 2,2:1,0; d) A4 - 3,3:1,0. * (h-NiS, JCPDS 01-075-0613), + (Ni₃S₄, JCPDS 00-047-1739), # (NiS₂, JCPDS 01-088-1709)

Tabela 6- Resultados experimentais da Rota A, utilizando a TU e o NiOAc como reagentes

Amostra	Razão molar TU:NiOAc	Fase (porcentagem)	a (nm)	c (nm)	Razão c/a	ϕ_{medio} (nm)
A1	0,75:1,00	h-NiS* (78,8%)	0,341414	0,528512	1,54801	29
		Ni ₃ S ₄ ⁺ (21,2%)	0,949864	-	-	-
A2	1,1:1,0	h-NiS (95,4%)	0,341705	0,529795	1,55045	36
		Ni ₃ S ₄ (4,6%)	0,947214	-	-	-
A3	2,2:1,0	h-NiS (64,6%)	0,341147	0,529136	1,55105	30
		Ni ₃ S ₄ (7,8%)	0,958615	-	-	-
		NiS ₂ [#] (27,6%)	0,568018	-	-	-
A4	3,3:1,0	h-NiS (48,9%)	0,341026	0,529571	1,55288	32
		Ni ₃ S ₄ (13,7%)	0,951700	-	-	-
		NiS ₂ (37,4%)	0,567656	-	-	-

NOTAS: * (h-NiS, JCPDS 01-075-0613. a = 0,34200 nm; c = 0,5300 nm); + (Ni₃S₄, JCPDS 00-047-1739. a = 0,94761 nm); # (NiS₂, JCPDS 01-088-1709. a = 0,56873).

Os resultados quantitativos estão na Tabela 6. Em diferentes concentrações foram encontradas as fases h-NiS, Ni_3S_4 e NiS_2 . A fase hexagonal do NiS estequiométrico foi majoritária nas quatro proporções de reagentes testadas, mas a sua maximização foi obtida com a relação TU:NiOAc de 1,1:1,0 na amostra A2. As proporções de cada fase e os parâmetros de rede estão na Tabela 6 e foram obtidos pelo método de Rietveld, estes em conformidade com os respectivos cartões (h-NiS, JCPDS 01-075-0613; Ni_3S_4 , JCPDS 00-047-1739; NiS_2 , JCPDS 01-088-1709). Os tamanhos médios dos cristalitos $\phi_{\text{médio}}$ da fase h-NiS estão na Tabela 6 e foram estimados a partir da largura a meia altura (FWHM-“*full width half maximum*”), utilizando a média obtida para os três primeiros picos mais intensos [os planos para esses picos são: (100), (101) e (102)] dos perfis de DRX de cada amostra e a fórmula de Scherrer. Ao se considerar o alargamento de linha, desconta-se a largura de linha de um padrão calibrado de óxido de ítrio (Y_2O_3). Este material encontra-se bastante cristalino, e então fornece a largura de linha devido ao instrumento por meio desse.

A fase de sulfeto mais rica em enxofre, a NiS_2 cúbica, começou a ser representativa na amostra A3 (TU:NiOAc = 2,2:1,0), correspondendo a 27,6% dos produtos. Ainda assim, a fase h-NiS era majoritária. Quando foi feita uma síntese em que a oferta de enxofre foi ainda maior, que no caso foi a amostra A4 (TU:NiOAc = 3,3:1,0), a fase NiS_2 cúbica teve a sua quantidade relativa aumentada (37,4%), mas ainda sendo uma fase minoritária se comparada a fase h-NiS (48,9%). Esse resultado vai de encontro aos resultados de Kullerud e Yund (reações de vapor diretamente com os elementos Ni e S), em que a maior oferta de enxofre durante a reação propiciara a ocorrência de fases mais ricas em enxofre. Já a outra fase minoritária e cúbica que esteve presente em todas as sínteses da Rota A, a Ni_3S_4 , normalmente é encontrada junto das fases h-NiS e NiS_2 . A Ni_3S_4 também é obtida a partir de reações em que o material inicial é h-NiS e NiS_2 . Portanto, a presença da fase Ni_3S_4 não é completamente surpreendente, por ser tratar de uma fase que tipicamente coexiste com as outras duas encontradas⁽³⁾.

Encontramos na literatura pesquisadores que utilizaram os mesmos reagentes deste trabalho para sínteses de sulfetos de níquel, ainda que as rotas tenham sido bastante diferentes. Uma dessas rotas é o método hidrotérmico. Em 2003, Sun utilizou o método hidrotérmico e também obteve a fase h-NiS, mas a sua análise Rietveld revelou

também a presença da variante estequiométrica e hexagonal $\text{NiS}_{1.03}$ e uma célula unitária expandida⁽⁶⁷⁾. Ele utilizou a razão molar TU:NiOAc de 1:1 e não investigou mudanças neste parâmetro e suas consequências. Mas o seu trabalho também difere deste pela temperatura (200°C) e tempo utilizados (4 h). Em 2008 Pan e colaboradores, também usando os mesmos reagentes e o método hidrotérmico, publicaram um trabalho em que se consegue controlar as fases obtidas – entre elas, a $\text{NiS}_{1.03}$, a r-NiS, a Ni_9S_8 e a Ni_7S_6 - mudando a temperatura e o tempo de reação⁽¹⁷⁾. A razão molar TU:NiOAc foi de 3:1, e foram testados diferentes tempos (6, 10, 24, 36 e 48 horas a 200°C) e temperaturas (160, 180 e 200°C por 48 h). De maneira peculiar, a fase hexagonal $\text{NiS}_{1.03}$ foi obtida apenas para a menor temperatura testada (160°C). Em todas as outras temperaturas e tempos testados a fase encontrada era a r-NiS, e eventualmente eram encontradas impurezas de enxofre e a fase Ni_9S_8 (JCPDS 78-1886). Na síntese a 200°C por 36 h foi também encontrada a fase Ni_7S_6 (JCPDS 24-1021).

O gráfico na figura 24 apresenta um resultado experimental, a razão c/a dos parâmetros de rede da fase h-NiS, em função de uma variável da síntese – a relação molar TU:NiOAc. Com uma reta, assinala-se no gráfico a razão c/a do h-NiS cristalino (JCPDS 01-075-0613).

Pode-se observar uma tendência da razão c/a aumentar no sentido do aumento da razão TU:NiOAc, que corresponde ao aumento da concentração de S^{2-} no vaso reacional. Entre as amostras A1 e A4 houve um aumento de 0,3% na razão c/a. Acreditamos que este aumento deva estar intimamente ligado com o aumento de x na variação estequiométrica h-NiS_{1+x} . Infelizmente, as análises químicas por EDS as quais temos acesso não possuem precisão necessária.

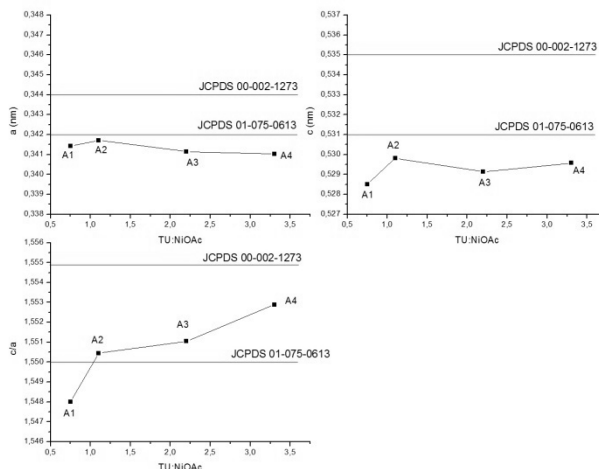


Figura 23 – Gráfico dos parâmetros de rede e da razão *c/a* da fase h-NiS em função da relação molar TU:NiOAc. Com retas, assinalam-se nos gráficos os parâmetros de rede e as razões *c/a* do h-NiS cristalino (JCPDS 01-075-0613) e da fase hexagonal NiS_{1.03} (JCPDS 00-002-1273). A linha que une os pontos é apenas um guia para os olhos

Na figura 25 tentamos relacionar a estimativa do tamanho médio dos cristalitos da fase h-NiS obtidos pela fórmula de Scherrer, com a variação da razão TU:NiOAc. Podemos observar que o menor diâmetro encontrado foi para a amostra A1 ($\phi = 29$ nm) e o maior para a amostra A2 ($\phi = 36$ nm).

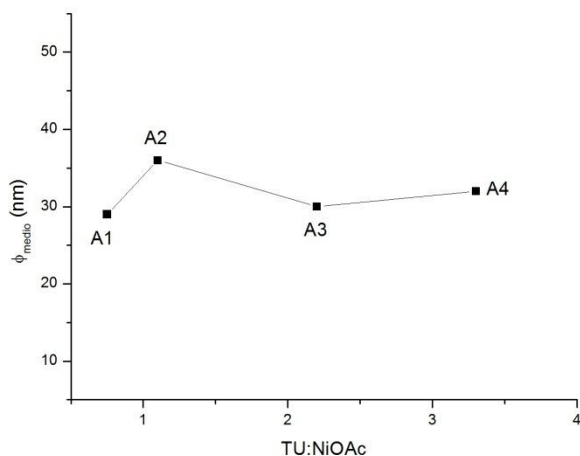


Figura 24 – Gráfico da estimativa do tamanho médio dos cristalitos pela fórmula de Scherrer da fase h-NiS em função da relação molar TU:NiOAc. A linha que une os pontos é apenas um guia para os olhos

A figura 26 contém duas imagens obtidas por MEVEC da amostra A1 ($\phi_{\text{médio}} = 29$ nm), mostrando a sua morfologia irregular. O diâmetro das nanopartículas está na faixa de 90 nm a 250 nm. Não se pôde fazer um histograma razoável do diâmetro das partículas observadas devido à aglomeração que a amostra apresentou.

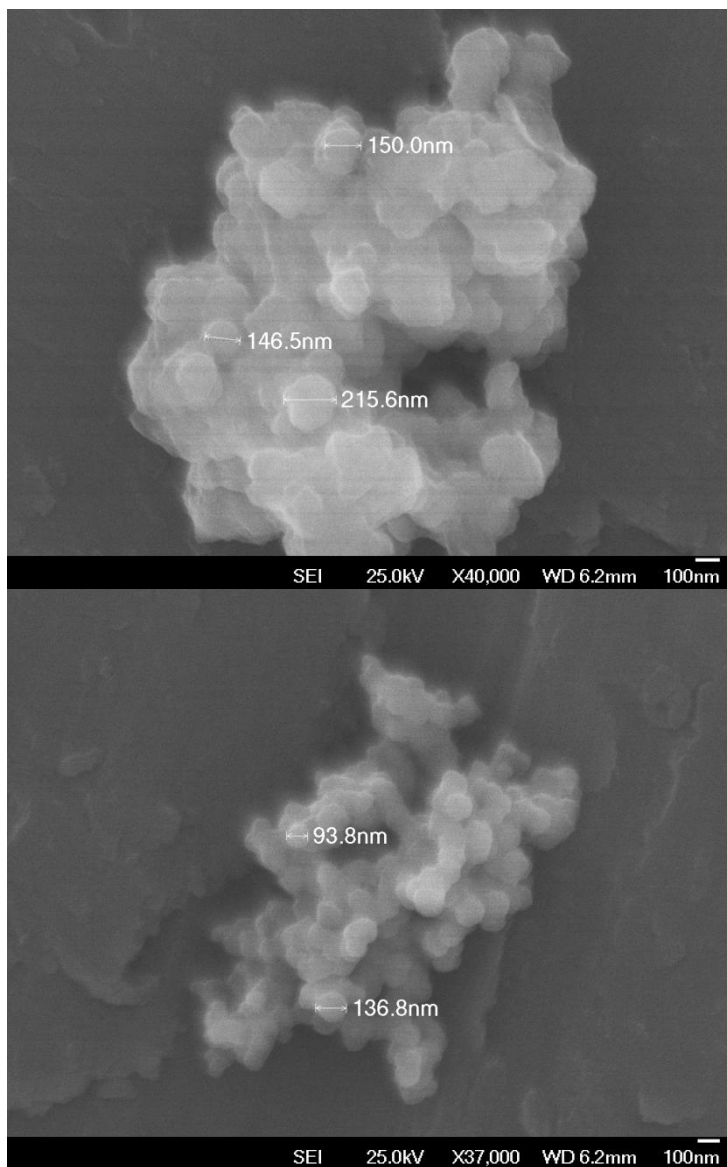


Figura 25 – Imagens de MEVEC da amostra A1, em que a razão molar TU:NiOAc utilizada foi de 0,75:1,00

De maneira semelhante à amostra A1, uma das imagens obtidas para a amostra A2, que pode ser vista na figura 27, mostra boa parte do material aglomerado. Podem ser vistas nanoestruturas da ordem de 40 a 50 nm. Acreditamos que estas nanoestruturas são formadas por um único cristalito, pois os seus tamanhos não diferem muito da estimativa do tamanho de cristalito obtida pela fórmula de Scherrer na Tabela 6. A agregação do material foi um motivador para uma rota com o uso de dispersantes que pudessem desagregar as partículas.

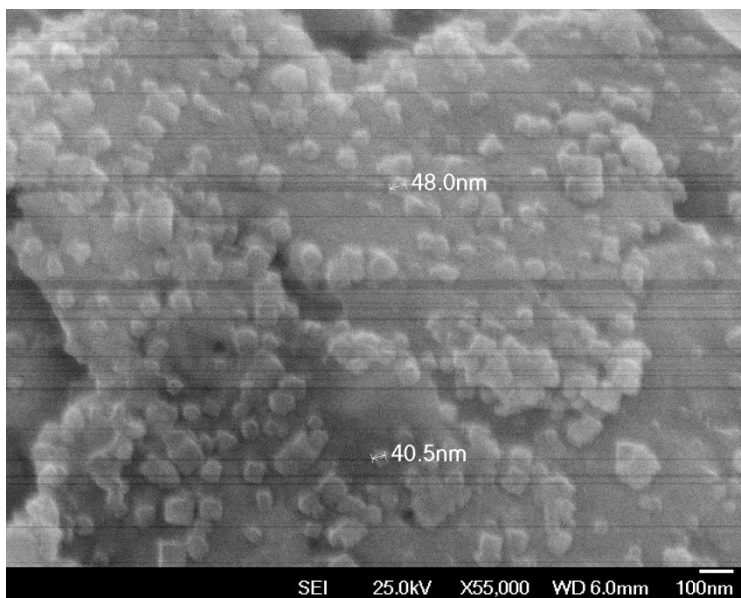


Figura 26 – Imagem de MEVEC da amostra A2, em que a razão molar TU:NiOAc utilizada foi de 1,1:1,0

4.1.1.1 Resultados dos testes com tempo de reação

Para justificar o tempo de reação escolhido foram feitos três testes com os tempos de 60, 80 e 100 minutos de permanência dos cadinhos no forno – conforme descrito na seção 3.3.1.1.1. Os perfis de DRX dos testes podem ser vistos na figura 28.

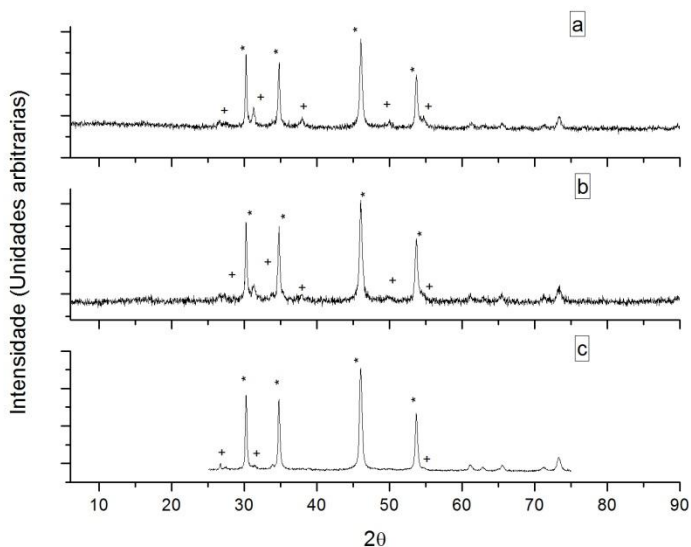


Figura 27 – Perfil da DRX dos produtos de sulfeto de níquel da Rota A, utilizando a TU e o NiOAc como reagentes e tempos variáveis na razão TU:NiOAc de 1,1:1,0. a) 60 min; b) 80 min; c) 100 min. * (h-NiS, JCPDS 01-075-0613), + (Ni₃S₄, JCPDS 00-047-1739)

Os resultados quantitativos dos testes podem ser conferidos na Tabela 7. A fase h-NiS foi otimizada com o maior tempo de reação. Para o conjunto de amostras da seção 4.1 tornou-se interessante maximizar a produção desta fase hexagonal do sulfeto de níquel, devido às suas interessantes propriedades descritas anteriormente na seção 2.2. Portanto, assumimos o tempo de reação de 100 minutos para todas as sínteses subsequentes, inclusive as que já foram descritas na seção 4.1.1.

Tabela 7- Resultados experimentais da reação de TU e NiOAc na razão molar 1,1:1,0 (A2) com tempos variáveis

Amostra	Tempo (min)	Fase (porcentagem)	a (nm)	c (nm)	c/a	ϕ_{medio} (nm)
A2_b	60	h-NiS* (80,7%)	0,341372	0,528817	1,54909	38
		Ni ₃ S ₄ ⁺ (19,3%)	0,949462	-	-	-
A2_c	80	h-NiS (81,5%)	0,341662	0,529501	1,54978	31
		Ni ₃ S ₄ (18,5%)	0,951522	-	-	-
A2	100	h-NiS (95,4%)	0,341705	0,529795	1,55045	36
		Ni ₃ S ₄ (4,6%)	0,947214	-	-	-

NOTAS: * (h-NiS, JCPDS 01-075-0613. a = 0,34200 nm; c = 0,5300 nm); + (Ni₃S₄, JCPDS 00-047-1739. a = 0,94761 nm).

4.2 RESULTADOS DA ROTA Ad: SÍNTESES COM A ADIÇÃO DE DISPERSANTES AOS REAGENTES

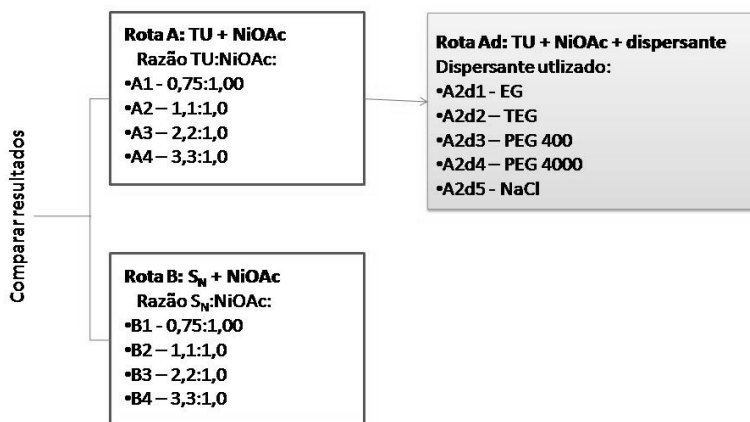


Figura 28 – Diagrama de bloco das rotas adotadas. Em destaque a Rota **Ad**

Uma das motivações para a adição de dispersantes no vaso reacional da Rota **A**, em especial na síntese da amostra A2, foi a possibilidade de desagregar as partículas encontradas nas microscopias da Rota **A**. Assim, ter-se-iam partículas mais individualizadas que poderiam se melhor caracterizadas.

O principal produto obtido na Rota **A** foi o h-NiS - sulfeto de níquel hexagonal na estequiometria 1:1. Essa fase foi maximizada na receita da amostra A2. Nas próximas sessões verificamos o efeito da Rota **Ad**, onde foi feita a adição de dióis com cadeias de diferentes tamanhos na receita da amostra A2, bem como a adição de um dispersante sólido – o NaCl anidro. O principal produto obtido neste conjunto de amostras também foi o h-NiS. Na seção quaternária são mostrados os resultados do tratamento solvotérmico da amostra obtida com a adição do etilenoglicol. A figura 29 traz um diagrama de bloco com ênfase na Rota **Ad**.

4.2.1 Resultados da adição de dispersantes com cadeias de diferentes tamanhos de glicóis

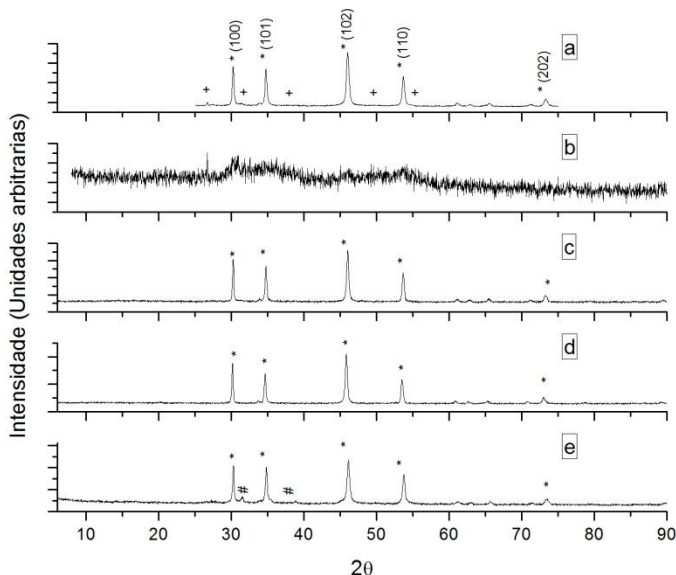
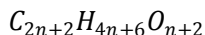


Figura 29 – Perfil da DRX dos produtos de sulfeto de níquel da Rota **Ad**, utilizando-se a TU e o NiOAc como reagentes na razão molar 1,1:1,0 e na presença de dióis com cadeias de diferentes tamanhos utilizados como dispersantes. Utilizaram-se, para a respectiva amostra, os seguintes dióis: a) A2 – nenhum dispersante; b) A2d1 - EG; c) A2d2 - TEG; d) A2d3 – PEG 400; e) A2d4 – PEG 4000. * (h-NiS, JCPDS 01-075-0613), + (Ni₃S₄, JCPDS 00-047-1739), # (NiS₂, JCPDS 01-088-1709)

Os perfis de DRX deste conjunto de amostras podem ser vistos na figura 30. Os picos da fase h-NiS são identificados por *, constituindo-se da fase majoritária em quatro dos cinco perfis (a exceção é a amostra completamente amorfa à DRX, A2d1). Os picos das amostras A2, A2d2 e A2d4 se encontram ligeiramente deslocados para ângulos maiores em relação ao h-NiS cristalino (JCPDS 01-075-0613), indicando uma contração da célula unitária. A amostra A2d3 mostrou comportamento oposto: os picos estão ligeiramente deslocados para ângulos menores, indicando uma expansão da célula unitária.

Assim como o conjunto de amostras da seção secundária anterior, não há resquícios de reagentes ou subprodutos que não sejam sulfetos de níquel identificados.

Os resultados quantitativos estão na Tabela 8. O parâmetro n_c consiste do número de carbonos presentes na cadeia do respectivo diol utilizado como dispersante na síntese. Uma fórmula bastante utilizada para descrever as moléculas de dióis pode ser vista logo abaixo:



onde n é o número de unidades de glicol presentes na molécula. Em diferentes concentrações foram encontradas as fase NiS_2 , Ni_3S_4 e $h-NiS$, sendo que novamente esta última foi a fase majoritária entre as amostras. De forma surpreendente, a amostra A2d1 mostrou-se bastante amorfizada à DRX. Apesar disto, o material formado é um pó fino, solto e negro, assim como para as demais amostras, o que nos fez suspeitar que houvesse a formação de sulfeto de níquel, talvez na forma amorfa; esta hipótese foi testada e será apresentada na sessão 4.2.1.1.

O percentual de cada fase e os parâmetros de rede foram obtidos da mesma forma que para o conjunto de amostras da seção binária 4.1. As amostras A2, A2d1 e A2d4 possuem os parâmetros de rede reduzidos em comparação com o $h-NiS$ cristalino da literatura [JCPDS 01-075-0613]. Já os parâmetros de rede da amostra A2d3 mostram-se expandidos (Tabela 8).

Tabela 8- Resultados experimentais da Rota Ad, utilizando-se a TU e NiOAc na razão molar 1,1:1,0 (A2) juntamente com a adição de dióis com cadeias de diferentes tamanhos

Amostra	Diol	n_c^2	Fase (porcentagem)	a (nm)	c (nm)	c/a	ϕ_{medio} (nm)
A2	-	0	h-NiS [*] (95,4%)	0,341705	0,529795	1,55045	36
			Ni ₃ S ₄ ⁺ (4,6%)	0,947214	-	-	-
A2d1	EG	2	Amorfo	-	-	-	-
A2d2	TEG	6	h-NiS (100%)	0,341895	0,529948	1,55003	50
A2d3	PEG 400	20	h-NiS (100%)	0,342680	0,532306	1,55336	52
A2d4	PEG 4000	182	h-NiS (79%)	0,340967	0,528136	1,54894	37
			NiS ₂ [#] (21%)	0,567234	-	-	41

NOTAS: * (h-NiS, JCPDS 01-075-0613. a = 0,34200 nm; c = 0,5300 nm); + (Ni₃S₄, JCPDS 00-047-1739. a = 0,94761 nm); # (NiS₂, JCPDS 01-088-1709. a = 0,56873).

² O parâmetro n_c é o número de carbonos presentes na cadeia do respectivo diol utilizado como dispersante na síntese

É notável que as dispersões com TEG e PEG 400 (A2d2 e A2d3, respectivamente) tenham produzido a fase h-NiS bem cristalina e bastante pura. A dispersão com PEG 4000 (A2d4) teve como fase majoritária a h-NiS, mas nesta amostra as impurezas, apesar de minoritárias, passam a ser representativas (presença de 21% da fase NiS₂ cúbica). Acreditamos que aqui o regime de difusão da TU fundida torna-se quase unidimensional, devido à presença de cadeias de glicóis do PEG 4000 fundido dispersando os reagentes.

O NiOAc permanece sólido em partículas de dimensões de poucos microns, e portanto com uma mobilidade bem mais baixa comparada à mobilidade dos íons S²⁻ advindos da dissociação da TU, que já estava na forma líquida e permeando todo o material. Na figura 31 foi elaborado um esquema do que se acredita que aconteça neste regime. Nesta figura, as placas de preenchimento verde representam as partículas de NiOAc quase estacionárias, devido ao fato de que a fonte de níquel (o NiOAc) permanece no estado sólido durante a síntese. Os círculos de preenchimento amarelo representam os íons enxofre S²⁻ advindos da dissociação da TU, e as setas dão um indicativo da sua capacidade de difusão entre as cadeias de glicóis do PEG 4000, devido ao fato de que esses se encontram na fase fundida. À temperatura ambiente as cadeias de glicóis do PEG 4000 se encontram entrelaçadas como um novelo de lã, e o PEG 4000 está na fase sólida. À temperatura de patamar da síntese, o PEG 4000 já está na fase fundida e suas cadeias se encontram esticadas e em movimento, como se derramassem umas sobre as outras. Elas dificultariam a difusão da TU fundida, talvez ao ponto de torná-la quase unidimensional. Ou seja: a difusão dos íons de enxofre ocorreria quase que apenas na direção das cadeias de glicóis. Esta configuração permitiu a formação de aglomerados de enxofre que se polimerizaram (S_N) a partir dos produtos da decomposição da TU (entre eles, o H₂S). Essa mudança no tipo de enxofre que chega ao NiOAc poderia ser responsável pela presença representativa de outra fase que não a h-NiS, diferentemente das sínteses com outros dióis e com os mesmos reagentes. A concentração local de enxofre na superfície das micropartículas de NiOAc ao serem encontradas pelas cadeias poliméricas de S_N é maior neste caso (vide a descrição da polimerização do enxofre na sessão 3.3), o que deve promover a formação da fase NiS₂. Os outros dióis utilizados também estão no estado fundido na temperatura de síntese, mas possuem cadeias de

glicol menores, e portanto o processo de difusão da TU não é tão dificultado quanto com o PEG 4000.

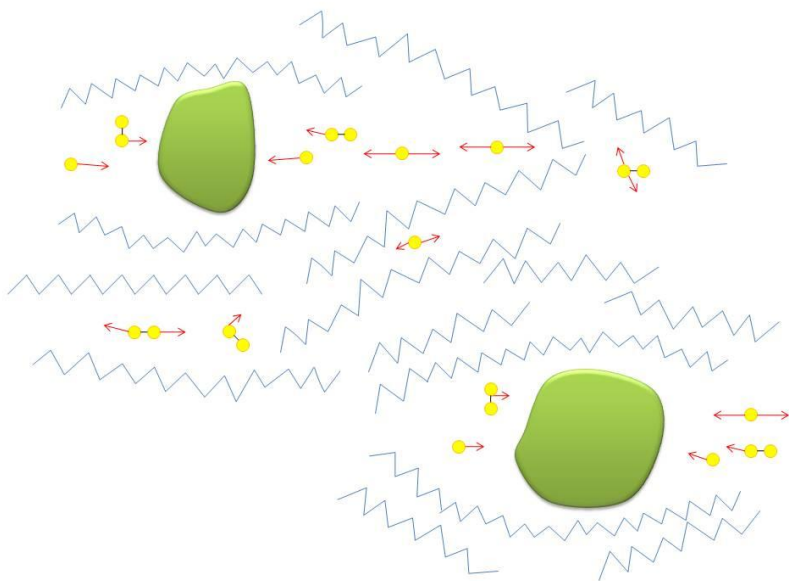


Figura 30 – Esquema do regime de difusão quase unidimensional do S^{2-} (esferas amarelas) e das partículas de NiOAc (placas verdes) na amostra A2d4, em que foi adicionado o PEG 4000 no vaso reacional

O gráfico na figura 32 apresenta um resultado experimental, a razão c/a dos parâmetros de rede da fase h-NiS, em função de uma variável da síntese – a quantidade de carbonos n_c presente na cadeia de glicóis do diol utilizado como dispersante na síntese. Aqui o aumento de n_c representa uma diminuição de difusividade da espécie sulfetante. Com uma reta, sinaliza-se no gráfico a razão c/a do h-NiS cristalino. Novamente podem ser observadas variações na razão c/a que estão relacionadas com variações estequiométricas do sulfeto de níquel hexagonal. A amostra A2d1 não se encontra no gráfico, pois os seus parâmetros de rede não podem ser identificados pelo perfil amorfizado da DRX. Também tentamos relacionar o tamanho médio dos cristalitos estimados pela fórmula de Scherrer com a quantidade de carbonos presente na cadeia de glicóis do diol da respectiva síntese (figura 33).

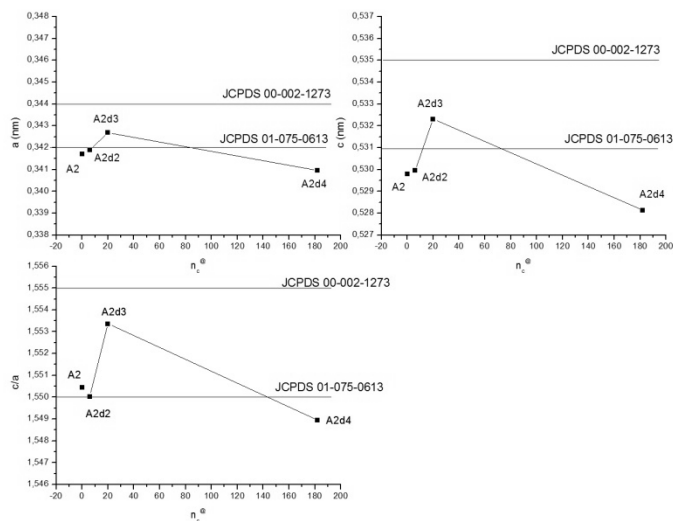


Figura 31 – Gráfico dos parâmetros de rede e das razões c/a da fase h-NiS em função da quantidade n_c de carbonos do diol utilizado como dispersante. Com retas, assinalam-se no gráfico os parâmetros de rede e as razões c/a do h-NiS cristalino (JCPDS 01-075-0613) e da fase hexagonal NiS_{1.03} (JCPDS 00-002-1273). A linha que une os pontos é apenas um guia para os olhos

Podemos ver no gráfico da figura 33 que o menor diâmetro médio de cristalito da fase h-NiS encontrado para a Rota **A**d foi para a amostra A2d4 ($\phi = 37$ nm), enquanto que o maior foi para a amostra A2d3 ($\phi = 52$ nm).

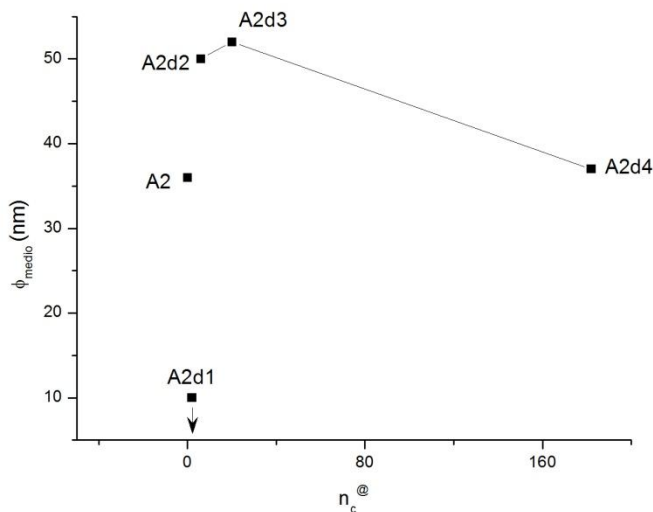


Figura 32 – Gráfico da estimativa do tamanho médio dos cristallitos pela fórmula de Scherrer da fase h-NiS em função da quantidade $n_c^@$ de carbonos do diol utilizado como dispersante. A linha que une os pontos é apenas um guia para os olhos

Na figura 34 é apresentada a micrografia da amostra A2d2. Podemos ver que o material se apresenta homogêneo, na forma de placas sub-micrométricas pouco aglomeradas. Com o auxílio do software de imagens UTHSCSA Image Tool 2.00 e o software de análise de dados ORIGIN 8.0724, foi possível construir o histograma mostrado a direita na figura 34, o qual pôde ser ajustado com uma curva normal, fornecendo um diâmetro médio de 473 nm com um desvio padrão de $\sigma = 68 \text{ nm}$ $\left(\frac{\sigma}{\langle \phi_{\text{medio}} \rangle} \cdot 100 = 14\% \right)$. A variação de 14% está apenas um pouco acima do limite máximo de 10%, o qual é usado como conceito de monodispersividade.

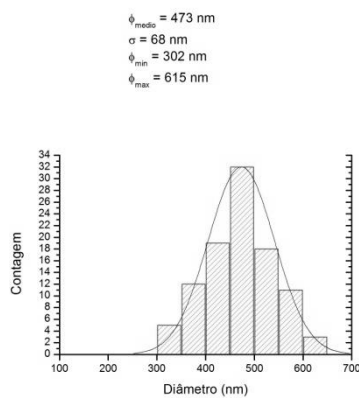
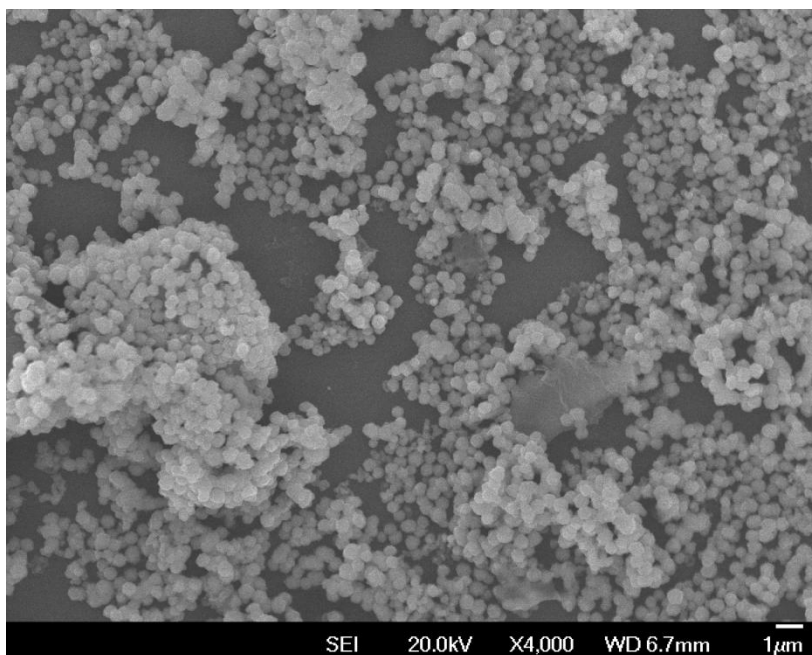


Figura 33 – Imagem de MEVEC da amostra A2d2, na qual foi utilizado o TEG como dispersante. Abaixo da imagem pode ser visto um histograma do tamanho das partículas

Na figura 35 é apresentada uma micrografia de maior magnificação da mostra A2d2. Na imagem da direita é apresentado um detalhe de uma das placas sub-micrométricas. A estimativa do tamanho médio dos cristalitos pela fórmula de Scherrer para esta amostra foi de 50 nm (ver Tabela 8). Como as placas mostraram na micrografia uma dimensão bem maior, era de se esperar que elas fossem formadas por pequenos aglomerados de cristais. Mas é interessante notar na micrografia a presença recorrente de ângulos próximos de 120° nas bordas das partículas. De acordo com o resultado de DRX, a amostra A2d2 é formada pela fase hexagonal de sulfeto de níquel h-NiS bastante pura e com boa cristalinidade. A presença de ângulos tão semelhantes aos da célula unitária levam a crer que a composição dessas placas é de cristalitos bem formados, mas aglomerados de tal forma que as placas sub-micrométricas mantiveram um hábito hexagonal.

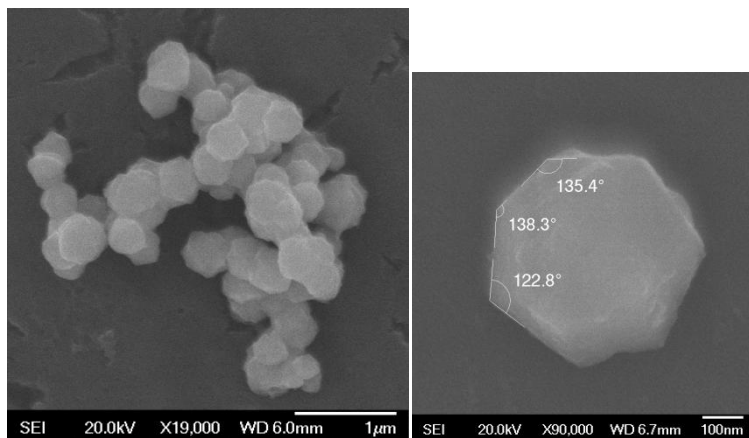


Figura 34 – Imagem de MEVEC da amostra A2d2, na qual foi utilizado o TEG como dispersante. À direita temos um detalhe de uma microplaca, mostrando o hábito hexagonal perpendicular ao eixo c

À esquerda na figura 36 é apresentada uma imagem de MEVEC da amostra A2d3, também formada por um material homogêneo na forma de placas sub-micrométricas. As imagens possibilitaram a construção de um histograma do diâmetro médio das partículas, o qual é mostrado à direita da figura 36. O histograma fornece um diâmetro médio de 425 nm com um desvio padrão de 61 nm

(desvio relativo $\frac{\sigma}{\langle \varphi_{m\acute{e}dio} \rangle} \cdot 100 = 14\%$). O desvio percentual novamente está um pouco acima do critério de monodispersividade. Apesar do material ser muito parecido com o obtido com a amostra A2d2, podemos ver que ele não é o mesmo, com características levemente diferentes, entre elas do tamanho das partículas. Este se apresentou um pouco menor para a amostra A2d3.

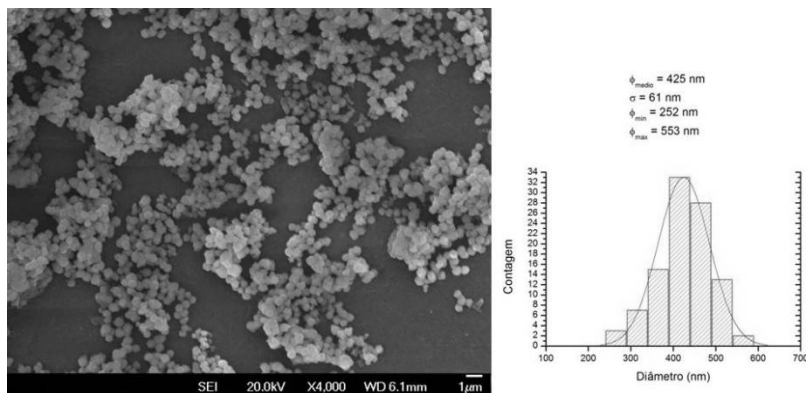


Figura 35 – Imagem de MEVEC da amostra A2d3, na qual foi utilizado o PEG 400 como dispersante. Ao lado pode ser visto um histograma do tamanho das partículas

Na figura 37 é apresentada uma micrografia da amostra A2d4. Podemos ver que o material se apresenta homogêneo, na forma de placas sub-micrométricas mas agora um pouco aglomeradas (ainda assim a amostra A2d2 se apresentou menos aglomerada). Com esta micrografia tmbm foi possível construir um histograma, mostrado a direita na figura 37, o qual pôde ser ajustado com uma curva normal, fornecendo um diâmetro médio de 333 nm com um desvio padrão de $\sigma = 84 \text{ nm}$ (desvio relativo $\frac{\sigma}{\langle \varphi_{m\acute{e}dio} \rangle} \cdot 100 = 11\%$). A variao de 11% está ligeiramente acima do limite máximo de 10%, o qual é usado como conceito de monodispersividade.

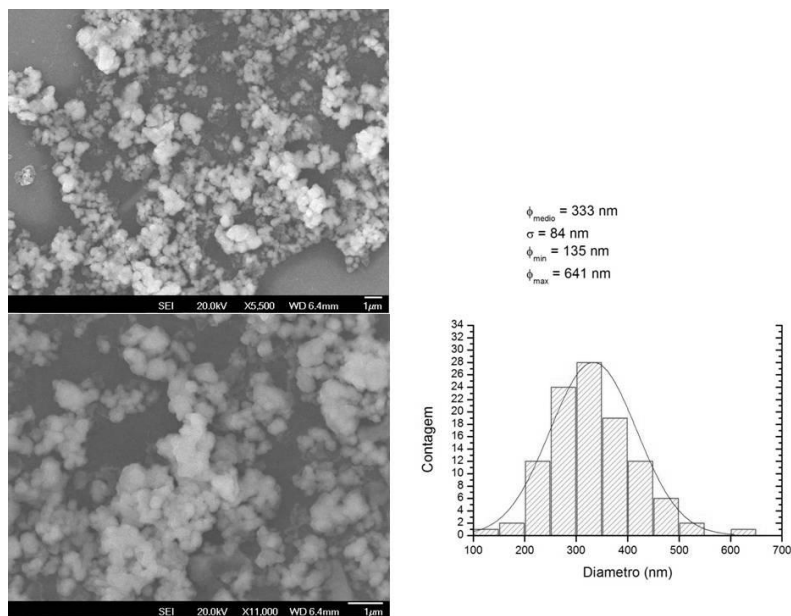


Figura 36 – Imagem de MEVEC da amostra A2d4, na qual foi utilizado o PEG 4000 como dispersante. Ao lado pode ser visto um histograma das partículas

Comparando-se a amostra A2d4 com a amostra A2d2, pode-se observar que o efeito da adição do PEG 4000 (amostra A2d4) foi a de se obter cristais e partículas mais finos se comparado com a adição do TEG (A2d2). Isso é corroborado pela estimativa do diâmetro dos cristalitos pela Fórmula de Scherrer (50 nm para A2d2 e 37 nm para a A2d4) e tamanho médio das partículas obtido pelos histogramas (473 nm para a A2d2 e 333 nm para a A2d4), respectivamente. Isto pode estar evidenciando uma modificação no mecanismo de crescimento dos cristais introduzida pelo dispersante.

4.2.1.1 Resultados do tratamento solvotérmico da amostra A2d1

O perfil de DRX da amostra A2d1 com TU e NiOAc na proporção 1,1:1,0 dispersos em EG está na figura 38a. Nele podemos ver que as linhas de difração apenas começam a se delinear, indicando que o material ainda não possui ordem cristalina de longo alcance, configurando uma estrutura quase amorfa à difração de raios X do cobre ($\lambda_{K\alpha} = 1,54060 \text{ \AA}$). A aparência física do material é a de um pó negro, homogêneo, muito fino e solto, o que faz supor que houve a formação de uma fase de sulfeto de níquel.

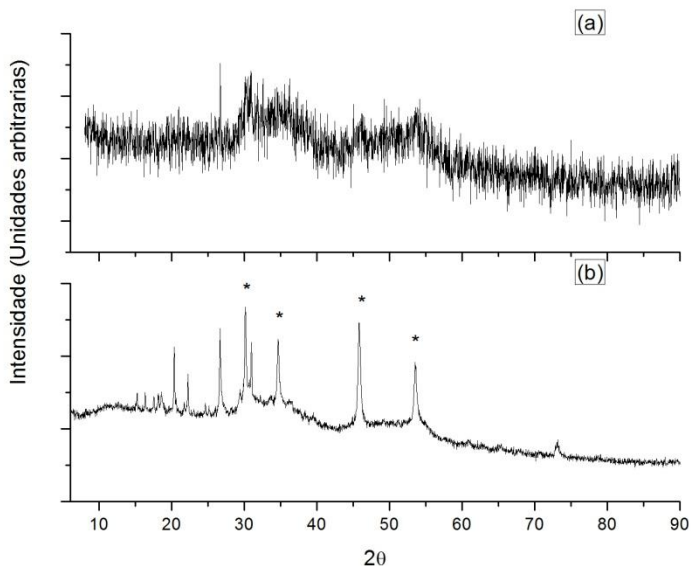


Figura 37 – Perfil da DRX da amostra A2d1, que utilizou o EG como dispersante: a) amostra A2d1 recém-feita, antes do tratamento solvotérmico; b) após o tratamento solvotérmico em etanol a 160°C durante 48 horas em autoclave. * (h-NiS, JCPDS 01-075-0613)

Já discutimos a estrutura do sulfeto de níquel amorfo no capítulo 2.5, mas precisaríamos de indícios para saber se realmente o material

que obtivemos era sulfeto de níquel. Para tal, a amostra passou por um tratamento solvotérmico em alta diluição de etanol absoluto, e que foi selado em uma autoclave e levado ao forno a 160°C por 48 h. O etanol absoluto usado preencheu 85% de uma autoclave e foi utilizando o mesmo forno das sínteses.

A autoclave utilizada era de aço inox 316 com paredes de 8 mm de espessura e com uma rosca fina e longa, para suportar a alta pressão a que ela é submetida. Dentro da autoclave foi usado um copo de teflon com paredes de 3 mm de espessura que se ajusta ao ser inserido na autoclave, bem como uma tampa também de teflon que irá proporcionar a vedação hermética, formando um sistema fechado, onde a pressão interna neste caso é estimada em ~25 atm. Tanto a autoclave como o copo e a tampa de teflon são de fabricação local, figura 39. O volume interno da autoclave é de 40 mL.

Este protocolo tem como primeira finalidade extrair não só o EG residual que fica entremeadado às partículas, mas também o EG que fica adsorvido nas paredes dos nanocristais. É por causa da segunda finalidade que o tratamento com etanol foi feito em tais condições.



Figura 38 – Autoclave, o copo e a tampa de teflon, com volume de 40 mL
Fonte: Koch (2009)⁽⁶⁰⁾.

O perfil de DRX da amostra após o tratamento solvotérmico pode ser visto na figura 38b. Neste perfil pode-se identificar um conjunto de picos uniformes característicos de substâncias cristalinas que foram identificados como da fase h-NiS (que tem seus picos identificados por *), resultante após o tratamento solvotérmico. Esta é a única fase de sulfeto de níquel que pôde ser indexada pelos picos da figura 38b. Existem outros picos no difratograma da amostra tratada solvotermicamente que não pôde/puderam ser identificada(s), mas suas linhas não correspondem a nenhuma fase cristalina dos sulfetos de níquel, sendo atribuídos a alguma(s) impureza(s) mais complexa.

Pode-se concluir que o tratamento solvotérmico em etanol extraiu as moléculas de EG que estavam adsorvidas aos “cristalitos” antes quase amorfos à DRX, e que por isso estima-se que deveriam ter inicialmente um diâmetro da ordem de ~2 nm ou menos. Mas não só isso, a extração do EG permitiu não uma simples aglomeração dos cristalitos para formar partículas, mas sim a formação de cristalitos maiores pela fusão de cristalitos menores com o delineamento de uma fase h-NiS com picos estreitos e bem definidos, com tamanho médio de cristalito de 33 nm estimado pela fórmula de Scherrer.

4.2.2 Resultados da adição de um dispersante sólido

Após os resultados com os dióis como dispersantes, queria-se um dispersante completamente inerte, que fizesse uma grande diluição dos reagentes. Para tal foi escolhido um dispersante sólido, o NaCl, que passou por um processo de secagem em estufa à vácuo para torná-lo anidro. A dispersão dos reagentes TU e NiOAc em NaCl resultou na amostra A2d5. Na temperatura de reação, o NaCl ainda permaneceria no estado sólido, dificultando o processo de difusão das espécies sulfetantes.

O perfil de DRX da amostra A2d5 pode ser visto na figura 40. Esta amostra difere das demais da Rota Ad por utilizar o NaCl, um dispersante sólido e anidro à temperatura em que ocorre a reação. A diluição dos reagentes foi 100 mols de NaCl para cada 1 mol de níquel. Ou seja, uma razão molar NaCl:NiOAc de 100:1. Todos os picos podem ser atribuídos à fase cúbica NiS₂ (JCPDS 01-088-1709), sendo ela a única fase presente. Visualmente, observa-se que os picos estão bastante

alargados, indicando se tratar de uma fase com dimensionalidade nanométrica. De fato, o diâmetro médio dos cristalitos foi estimado em 8 nm pela fórmula de Scherrer. O parâmetro de rede foi obtido pelo método de Rietveld como sendo 0,564726 nm, em conformidade com a literatura ($a = 0,56873$ nm).

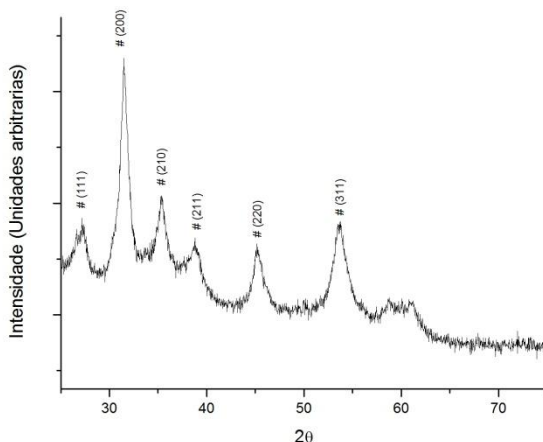


Figura 39 – Perfil da DRX do produto de sulfeto de níquel da Rota **Ad**, utilizando-se a TU e o NiOAc como reagentes na razão molar 1,1:1,0 e na adição de NaCl como um dispersante sólido e anidro, na razão molar NaCl:NiOAc de 100:1. # (NiS₂, JCPDS 01-088-1709)

Na figura 41 temos um esquema gráfico do que acreditamos que seja o efeito do dispersante sólido NaCl no vaso reacional. A diluição do dispersante nos reagentes no vaso reacional foi de cem para um na razão molar (NaCl:NiOAc = 100:1). As estruturas verdes representam as partículas sólidas de NiOAc; a dimensão tanto das partículas de acetato quanto de NaCl é de poucos microns, portanto ambas se comportam como quase estacionárias. Os pequenos círculos em amarelo representam íons monômeros enxofre S²⁻ advindos da dissociação da TU; os alteres em amarelo representam um dímero gerado pela condensação de dois íons S²⁻; as setas dão um indicativo da sua capacidade de difusão na mistura formada pelo dispersante sólido. Acreditamos que a grande mobilidade dos íons S²⁻ através da fase

líquida de tioureia que permeia todo o material contrasta com a dificuldade de sua difusão imposta pelo dispersante sólido predominante, propiciando a condensação dos íons de enxofre em dímeros ou até mesmo alguns *clusters* maiores, conforme o processo de polimerização descrito na sessão 3.3. Essa mudança no tipo de enxofre que chega ao NiOAc poderia ser responsável pela presença única da fase NiS_2 , diferentemente das sínteses com outros dióis e com os mesmos reagentes. A concentração local de enxofre na superfície das micropartículas de NiOAc ao serem encontradas pelas cadeias poliméricas de S_N é maior neste caso, o que deve promover a formação da fase NiS_2 . São estes *clusters* que ao se encontrar com as partículas de acetato de níquel irão formar o dissulfeto de níquel NiS_2 e não a fase mono-sulfeto como ocorreu com os dispersantes glicólicos líquidos ou na rota A na ausência de dispersantes.

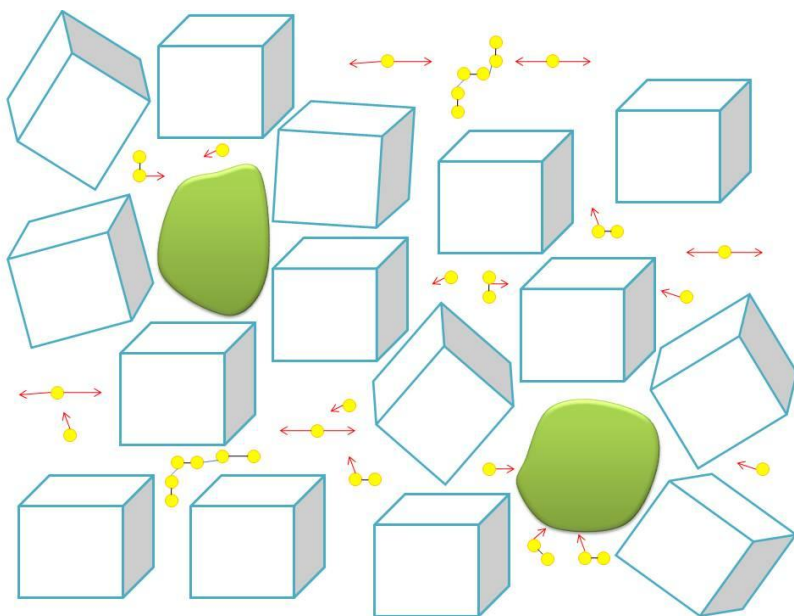


Figura 40 – Regime de difusão do S^{2-} (esferas amarelas) e das partículas de NiOAc (placas verdes) na amostra A2d5, em que foi adicionado o NaCl (cubos brancos) no vaso reacional como um dispersante sólido e anidro, na razão molar NaCl:NiOAc de 100:1

4.3 RESULTADOS DA ROTA B: SÍNTESES COM S_N E NiOAc COMO REAGENTES

O principal produto obtido neste conjunto de amostras foi a fase NiS_2 cúbica. Na próxima seção verificamos o efeito da variação da relação molar $S_N:NiOAc$, e na seção quaternária é feito um paralelo entre os mais diversos resultados obtidos pelos diferentes conjuntos de amostras. A figura 42 traz um diagrama de bloco com ênfase na Rota **B**.

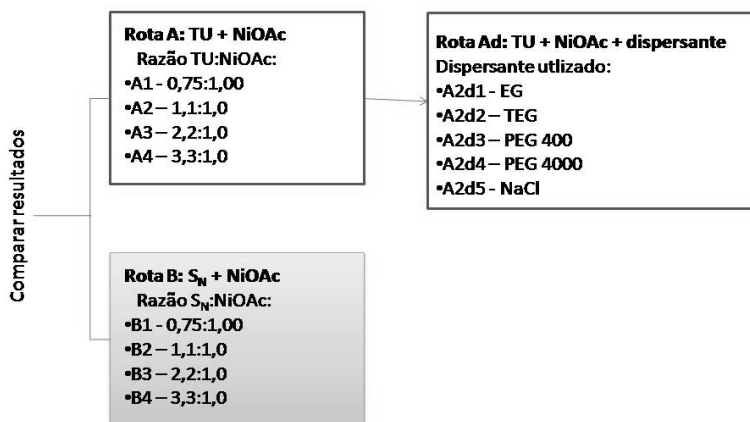


Figura 41 – Diagrama de bloco das rotas adotadas. Em destaque a Rota **B**

4.3.1 Resultados da variação da relação molar $S_N:NiOAc$

Os perfis de DRX deste conjunto de amostras podem ser vistos na figura 43. Os picos da fase de sulfeto de níquel mais rica em enxofre, a NiS_2 cúbica, são identificados por # e constitui a única fase de sulfeto de níquel do conjunto de amostras. Em todos os quatro perfis, em 2θ abaixo de 25° podem ser observadas linhas correspondentes a

impurezas de difícil identificação, apesar de que o pico bem estreito e intenso em 2θ de aproximadamente 13° se assemelha bastante ao pico principal do NiOAc, um dos reagentes utilizados, como pode ser visto no seu perfil da figura 46a presente no Apêndice A. As linhas dos picos encontram-se todas relativamente alargadas, sugerindo a formação de material nanométrico. A relação sinal ruído dificultou as análises mais elaboradas.

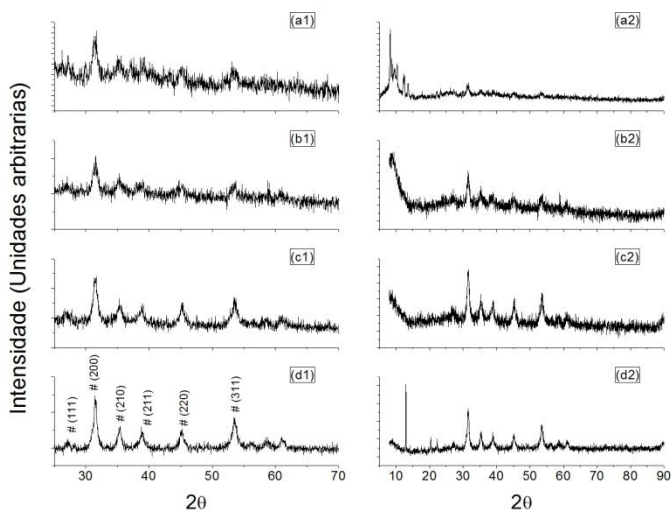


Figura 42 – Perfil da DRX dos produtos de sulfeto de níquel da Rota **B**, utilizando-se o S_N e o NiOAc como reagentes em diferentes proporções molares. Temos, respectivamente, as seguintes amostras e razões S_N :NiOAc: a) B1 - 0,75:1,00; b) B2 - 1,1:1,0; c) B3 - 2,2:1,0; d) B4 - 3,3:1,0. # (NiS₂, JCPDS 01-088-1709). A coluna da esquerda omite a parte do difratograma onde estão presentes as impurezas a fim de melhorar a resolução das linhas da fase cúbica NiS₂, enquanto que a coluna da direita traz o difratograma completo

Os resultados quantitativos estão na Tabela 9. Os parâmetros de rede foram obtidos pelo método de Rietveld, estes em conformidade com a literatura (cartão JCPDS 01-088-1709). Os tamanhos médios dos cristalitos estimados pela fórmula de Scherrer foram feitos utilizando o pico da reflexão do plano (200) e indicam cristais bem menores do que

os obtidos com a TU como fonte de enxofre (vide Tabela 6), como já se podia observar qualitativamente pela largura maior dos picos na figura 43.

Na figura 43 pode-se observar que os perfis de difração das amostras B1, B2 se apresentam com picos bastante alargados e uma relação sinal ruído fraca, típico de um material nanométrico. À medida que cresce a proporção de enxofre o perfil de difração melhora, sendo que a amostra B4 que utilizou a maior razão de enxofre com relação ao $S_N:NiOAc = 3,3:1,0$ gerou um difratograma com a melhor relação sinal ruído e com picos mais estreitos. Na amostra B4 estão presentes picos bem definidos do reagente acetato de níquel (perfil da figura 46a no Apêndice A) o que é atribuído a uma deficiência no seu processo de lavagem. As linhas em baixos ângulos são devidas às impurezas que não puderam ser identificadas, mas que não representam nenhuma das fases sulfetos de níquel.

Tabela 9- Resultados experimentais da Rota B, utilizando-se o S_N e o NiOAc como reagentes

Amostra	Fase (porcentagem)	Razão molar $S_N:NiOAc$	a (nm)	ϕ_{medio} (nm)
B1	NiS ₂ (100%)	0,75:1,00	0,568114	11
B2	NiS ₂ (100%)	1,1:1,0	0,569743	10
B3	NiS ₂ (100%)	2,2:1,0	0,567827	10
B4	NiS ₂ (100%)	3,3:1,0	0,567647	12

NOTAS: Todos os sulfetos de níquel produzidos nesta rota foram identificados como a fase NiS₂ cúbica (JCPDS 01-088-1709. a = 0,56873 nm).

Como visto na seção 3.3, na temperatura de síntese (190 °C) o enxofre forma um líquido viscoso formado por cadeias moleculares constituídas pela ligação de vários átomos, simbolizadas por S_N . Como exemplo, uma dessas cadeias é a estrutura cíclica S_8 . É esse enxofre líquido S_N que permeia as partículas de NiOAc, que são o agente de

reação para formar os sulfetos de níquel, e não o enxofre dissociado como no caso da Rota A com a TU. A grande oferta de enxofre pontualmente na superfície das partículas de NiOAc, propiciada pela cadeia S_N , leva à formação de uma fase mais rica em enxofre, a fase cúbica NiS_2 . Este resultado contrasta com o da Rota A onde a fonte de enxofre foi a TU e o produto da reação foi majoritariamente a fase mono-sulfeto hexagonal h-NiS.

A troca da fonte de enxofre resultou em uma mudança drástica na fase obtida. A utilização de tioureia gerou amostras onde a fase majoritária era a h-NiS, e quanto maior a relação TU:NiOAc mais presente a NiS_2 . A utilização de enxofre puro gerou a fase cúbica NiS_2 como única fase de sulfeto de níquel, além da presença de impurezas, mas que não podem ser identificadas como sulfetos de níquel. Como descrito na sessão 3.3, o enxofre fundido, e na temperatura de reação aqui utilizada, tem um aumento na viscosidade devido a uma organização polimérica, formando moléculas na forma de longas cadeias de enxofre, que acabam por encontrar as partículas de NiOAc. A grande oferta de enxofre no meio reacional local das partículas de NiOAc, devido a essas longas cadeias poliméricas, propiciou a formação de uma fase rica em enxofre, a NiS_2 cúbica.

O gráfico na figura 44 coloca um resultado experimental – o parâmetro de rede a – em função de uma variável da síntese – a relação molar $S_N:NiOAc$. A figura 44 mostra que a fase cúbica gerada nas 4 amostras apresenta pequena (mas significativa) variação no parâmetro de rede, apresentando tanto uma expansão (B2) quanto uma contração (B1, B3 e B4) em relação ao parâmetro da vaesita (NiS_2 cristalino, JCPDS 01-088-1709). Como as amostras apresentam praticamente o mesmo diâmetro médio de cristalito estimado pela fórmula de Scherrer (figura 45), concluímos que estas variações não devem advir de diferenças no empacotamento nanométrico dos cristalitos, e somos levados a admitir que elas surge dúvida quanto a uma pequena variação estequiométrica, não prevista no diagrama de fases de Singleton para o sistema Ni-S na figura 1.

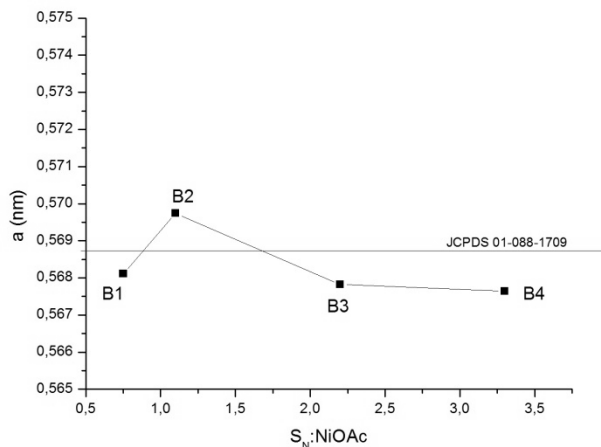


Figura 43 – Gráfico do parâmetro a da célula unitária da fase NiS_2 cúbica em função da relação molar $S_N:NiOAc$ na Rota **B**. Com uma reta, assinala-se no gráfico o parâmetro a do NiS_2 cristalino (vaesita), que é de 0,56873 Å (JCPDS 01-088-1709). A linha que une os pontos é apenas um guia para os olhos

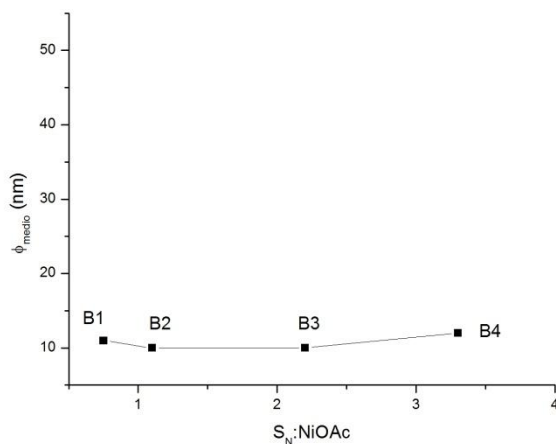


Figura 44 – Gráfico da estimativa do tamanho médio dos cristallitos pela fórmula de Scherrer da fase NiS_2 utilizando-se o pico do plano (200), em função da relação molar $S_N:NiOAc$. A linha que une os pontos é apenas um guia para os olhos

5 CONCLUSÕES

De forma bem-sucedida, sulfetos de níquel nanométricos foram produzidos pelo método sem solvente em três rotas.

Rota A: A fase h-NiS de alta temperatura foi produzida a apenas 190°C pela reação sólido-líquido do NiOAc com a TU em atmosfera aberta. Variando-se a razão molar TU:NiOAc formam-se cristalitos de 29 a 36 nm, que podem se apresentar em unidades monocristalinas ou de aglomerados formando partículas maiores.

Rota Ad: Com a relação molar TU:NiOAc fixa em 1,1:1,0 mas introduzindo dispersantes do tipo dióis, formou-se a fase h-NiS pura exceto para o PEG 4000, quando surge também a NiS₂ como fase minoritária. Acreditamos que as longas cadeias de PEG 4000 impõem uma difusão quase unidimensional, permitindo a condensação da espécie sulfetante S²⁻ em unidades dímeras S₂²⁻, as quais geram prioritariamente o dissulfeto.

Com o dispersante EG, formaram-se cristalitos com diâmetros da ordem de ~2 nm, pois o EG atua como agente quelante, estabilizando e limitando o crescimento dos cristalitos. A extração do EG por etanol a 160°C produziu a cristalização em cristalitos de 33 nm da fase h-NiS.

Com o dispersante TEG formou-se h-NiS pura com cristalitos de 50 nm, que se aglomeram em placas de hábito hexagonal bem dispersas com diâmetro médio de 473 nm quase monodispersivas, formando um material interessante para uso tecnológico. Com isso, tem-se uma melhora perante a agregação do material obtido na Rota A. Com o dispersante sólido microcristalino NaCl formou-se exclusivamente o dissulfeto cúbico NiS₂; aqui a dificuldade de difusão das espécies sulfetantes S²⁻ é ainda maior do com o PEG 4000, propiciando a sua condensação em unidades dímeras em maior proporção, o que resultou na formação exclusiva de dissulfeto.

Rota B: Formou-se exclusivamente o dissulfeto cúbico NiS₂ com diâmetro de cristalitos em torno de 11 nm, pouco sensível à variação da relação molar S_N:NiOAc. Já os parâmetros de rede sim sofrem uma variação, evidenciando uma pequena variação estequiométrica não prevista no diagrama do sistema NiS.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o término dessa dissertação de mestrado haverá a continuação do trabalho com os sulfetos de níquel tanto na produção de trabalhos científicos, como tese de doutorado e testes para possíveis aplicações.

Academicamente, é interessante estudar de maneira mais aprofundada os mecanismos de síntese dos sulfetos de níquel produzidos.

Um tema motivador deste trabalho e de possível execução no futuro é acompanhar o comportamento magneto-cristalino da fase h-NiS na dimensão nanométrica, com medidas de VSM e DRX em baixas temperaturas.

A realização de estudos óticos poderia trazer informações sobre propriedades das fases semicondutoras, como variação da lacuna de banda em função das diferenças de estequiometria observadas.

Fazer substituições parciais do Ni por outros metais de transição, em especial o Fe que permite medidas Mössbauer.

Fazer substituições parciais do enxofre por outros calcogênios, como o selênio e telúrio.

REFERÊNCIAS

1. **Gleiter, H.** Nanocrystalline materials. *Prog. Mat. Sci.* 1989, Vol. 33, p. 223.
2. **M. Singleton, P. Nash, K. J. Lee.** Ni-S (Nickel-Sulfur). *Binary Alloy Phase Diagrams*. II Ed. s.l. : Ed. T.B. Massalski, 1990, Vol. 3, p. 2850.
3. **G. Kullerud, R. A. Yund.** The Ni-S sytem and related minerals. *J. Petrol.* 1962, Vol. 3, p. 126.
4. **T. Kerestedjian, F. Gervilla, J-M. Gonzalez-Jimenes, J. Proenza.** Godlevskite Ni₉S₈ from Dobromirsi, Central Rhodopes, Bulgaria: First report for the country and genetic implications. *Geochemistry, Mineralogy and Petrology Sofia*. 2007, Vol. 45, p. 19.
5. **A. Olivas, J. Cruz-Reyes, V. Petranovskii, M. Avalos, S. Fuentes.** Synthesis and characterization of nickel sulfide catalysts. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1998, Vol. 16, p. 3515.
6. **J. Wang, S. Y. Chew, D. Wexler, G. X. Wang, S. H. Ng, S. Zhong, H. K. Liu.** Nanostructured nickel sulfide synthesized via a polyol route as a cathode material for the rechargeable lithium battery. *Electrochem. Commun.* 2007, Vol. 9, p. 1877.
7. **J. T. Klopogge, W. J. J. Welters, E. Booy, V. H. J. de Beer, R. A. van Santen, J. W. Geus, J. B. H. Jansen.** Catalytic activity of nickel sulfide catalysts supported on Al-pillared montmorillonite for thiophene hydrodesulfurization. *Appl. Catal. A: Gen.* 1993, Vol. 97, p. 77.
8. **A. M. Fernandez, M. T. S. Nair, P. K. Nair.** Chemically deposited ZnS-NiS-CuS optical filters with wide range solar control characteristics. *Mater. Manuf. Processes*. 1993, Vol. 8, p. 535.
9. **J. T. Sparks, T. Komoto.** Neutron diffraction study of NiS. *J. Appl. Phys.* 1963, Vol. 34, p. 1191.
10. —. First-Order-Paramagnetic-Antiferromagnetic, Metallic-Semiconducting Transition in Nickel Sulfide. *J. Appl. Phys.* 1968, Vol. 39, p. 715.
11. —. Metal-to-semiconductor transition in hexagonal NiS. *Rev. Mod. Phys.* 1968, Vol. 40, p. 752.
12. **G. Shen, D. Chen, K. Tang, X. Liu, L. Huang, Y. Qian.** General synthesis of metal sulfides nanocrystallines via a simple polyol route. *J. Solid State Chem.* 2003, Vol. 173, p. 232.

13. **J. Grau, M. Akinc.** Synthesis of Nickel Sulfide by Homogeneous Precipitation from Acidic Solutions of Thioacetamide. *J. Am. Ceram.* 1996, Vol. 79, p. 1073.
14. **S.-C. Han, H.-S. Kim, M.-S. Song, P. S. Lee, J.-Y. Lee, H.-J. Ahn.** Electrochemical properties of NiS as a cathode material for rechargeable lithium batteries prepared by mechanical alloying. *J. Alloy. Compd.* 2003, Vol. 349, p. 290.
15. **Y. U. Jeong, A. Manthiram.** Synthesis of Nickel Sulfides in Aqueous Solutions Using Sodium Dithionite. *Inorg. Chem.* 2001, Vol. 40, p. 73.
16. **Liu, X.** Hydrothermal synthesis and characterization of nickel and cobalt sulfides nanocrystallines. *Mater. Sci. Eng. B.* 2005, Vol. 119, p. 19.
17. **Q. Pan, K. Huang, S. Ni, F. Yang, D. He.** Synthesis of flower- and rod-like nickel sulfide nanostructures by an organic-free hydrothermal process. *Mat. Res. Bull.* 2008, Vol. 43, p. 1440.
18. **Z. Meng, Y. Peng, W. Yu, Y. Qian.** Solvothermal synthesis and phase control of nickel sulfides with different morphologies. *Mater. Chem. Phys.* 2002, Vol. 74, p. 230.
19. **A. Ghezelbash, M. B. Sigman, Jr., B. A. Korgel.** Solventless Synthesis of Nickel Sulfide Nanorods and Triangular Nanoprisms. *Nano Lett.* 2004, Vol. 4, p. 537.
20. **Y. Hu, J.F. Chen, W.M. Chen, X.H. Lin, X.L. Li.** Synthesis of novel nickel sulfide submicrometer hollow spheres. *Adv. Mater.* 2003, Vol. 15, p. 726.
21. **X. Shen, J. Sun, G. Wang, J. Park, K. Chen.** A facile single-source approach to urchin-like NiS nanostructures. *Mat. Res. Bull.* 2010, Vol. 45, p. 766.
22. **L. Wang, M. Schultz, E. Matijevic.** Preparation and properties of uniform amorphous and crystalline colloidal nickel sulfide. *Colloid Polym. Sci.* 1997, Vol. 275, p. 593.
23. **P. O'Brien, J. H. Park, J. Waters.** A single source approach to deposition of nickel sulfide thin films by LP-MOCVD. *Thin Solid Films.* 2003, Vol. 431, p. 502.
24. **S. D. Sartale, C. D. Lokhande.** Preparation and characterization of nickel sulphide thin films using successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Mater. Chem. Phys.* 2001, Vol. 72, p. 101.

25. **Z. Y. Xu, Y. C. Zhang.** In air liquid–solid phase synthesis of metal sulfide nanoparticles from metal acetates and thiourea. *Mater. Chem. Phys.* 2008, Vol. 112, p. 333.
26. **A. Ghezelbash, B. A. Korgel.** Nickel Sulfide and Copper Sulfide Nanocrystal Synthesis and Polymorphism. *Langmuir.* 2005, Vol. 21, p. 9451.
27. **D. B. McWhan, M. Maresio, J. P. Remeika, P. D. Dernier.** Pressure-Temperature phase diagram and crystal structure of NiS. *Phys. Rev. B.* 1972, Vol. 5, p. 2552.
28. **R. T. Wilkin, D. A. Rogers.** Nickel sulfide formation at low temperature: initial precipitates, solubility and transformation products. *Environ. Chem.* 2010, Vol. 7, p. 514.
29. **J. Trahan, R. G. Goodrich.** Heat capacity of hexagonal NiS: Metal-nonmetal transition. *Phys. Rev. B.* 1972, Vol. 6, p. 199.
30. **F. Grønvold, S. Stølen.** Heat capacity and thermodynamic properties of millerite from 298.15 to 660 K and NiAs-type nickel(II) sulfide from 260 to 1000 K. Thermodynamics of the NiAs-type to millerite transition. *Thermochim. Acta.* 1995, Vol. 266, p. 213.
31. **Rau, H.** Range of homogeneity and defect interaction in high temperature nickel sulfide Ni_{1-x}S. *J. Phys. Chem. Solids.* 1975, Vol. 36, p. 1199.
32. **N. Chen, W. Zhang, W. Yu, Y. Qian.** Synthesis of nanocrystalline NiS with different morphologies. *Mat. Lett.* 2002, Vol. 55, p. 230.
33. **W. Mulak, P. Balaz, M. Chojnacka.** Chemical and morphological changes of millerite by mechanical activation. *Int. J. Min. Process.* 2002, Vol. 66, p. 233.
34. **H. Sowa, H. Ahsbahs, W. Schmitz.** X-ray diffraction studies of millerite NiS under non-ambient condition. *Phys. Chem. Minerals.* 2004, Vol. 31, p. 321.
35. ICSDWeb. *FIZ Karlsruhe ICSD.* [Online] [Citado em: 21 de Julho de 2011.] <http://icsd.fiz-karlsruhe.de.w10001.dotlib.com.br/>.
36. **H. Wang, A. Pring, Y. Ngothai, B. O'Neill.** The kinetics of the $\alpha \rightarrow \beta$ transition in synthetic nickel monosulfide. *Am. Mineral.* 2006, Vol. 91, p. 171.
37. **T. Tölke, A. Barz, D. Stachel.** Behaviour and phase transformations of nickel sulphide inclusions in glass melts. *J. Phys. Chem. Solids.* 2007, Vol. 68, p. 830.

38. **D. W. Bishop, P. S. Thomas, A. S. Ray.** Micro Raman characterization of nickel sulfide inclusions in toughened glass. *Mat. Res. Bull.* 2000, Vol. 35, p. 1123.
39. **J. Trahan, R. G. Goodrich, S. F. Watkins.** X-Ray Diffraction Measurements on Metallic and Semiconducting Hexagonal NiS. *Phys. Rev. B.* 1970, Vol. 2, p. 2859.
40. **Adler, D.** Mechanisms for metal-nonmetal transitions in transition-metal oxides and sulfides. *Rev. Mod. Phys.* 1968, Vol. 40, p. 714.
41. **A. S. Barker Jr, J. P. Remeika.** Infrared band gap at the metal-nonmetal transition in NiS. *Phys. Rev. B.* 1974, Vol. 10, p. 987.
42. **D. N. Borisenko, A. E. Dubinov, N. N. Kolesnikov, Yu. B. Kudasov, M. P. Kulakov, A. I. Shalynin.** Composition, unit cell parameters, and Tc in hexagonal NiS. *J. Cryst. Growth.* 2003, Vol. 253, p. 307.
43. **J. L. Horwood, L. J. Ripley, M. G. Townsend, R. Tremblay.** Electrical and magnetic properties of single-crystal hexagonal nickel sulfide. *J. App. Phys.* 1971, Vol. 42, p. 1476.
44. **J. M. D. Coey, R. Brusetti.** Heat capacity of nickel sulfide and its semimetal-metal transition. *Phys. Rev. B.* 1975, Vol. 11, p. 671.
45. **R. Brusetti, J. M. D. Coey, G. Czjzek, J. Fink, F. Gompf, H. Schmidt.** The role of the lattice at the metal-semimetal transition in nickel sulphide. *J. Phys. F: Met. Phys.* 1980, Vol. 10, p. 33.
46. **M. Nakamura, A. Sekiyama, H. Namatame, H. Kino, A. Fijimori, A. Misu, H. Ikoma, M. Matoba, S. Anzai.** Opening a correlation-induced band gap in NiS. *Phys. Rev. Lett.* 1994, Vol. 73, p. 2891.
47. **J. M. Tyler, J. L. Fry.** Energy bands of hexagonal NiS. *Phys. Rev. B.* 1970, Vol. 1, p. 4604.
48. **M. Nakamura, A. Fijimori, M. Sacchi, J. C. Fuggle, A. Misu, T. Mamori, H. Tamura, M. Matoba, S. Anzai.** Metal-nonmetal transition in NiS induced by Fe and Co substitution: X-ray-absorption spectroscopic study. *Phys. Rev. B.* 1993, Vol. 48, p. 16942.
49. **R. F. Koehler, R. S. Feigelson, H. W. Swarts, R. L. White.** Effects of Stoichiometry and Impurities on the Metal-to-Semimetal Transition in NiS. *J. Appl. Phys.* 1972, Vol. 43, p. 3127.
50. **M. G. Townsend, R. Tremblay, J. L. Horwood, L. J. Ripley.** Metal-semiconductor transition in single crystal hexagonal nickel sulphide. *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 1971, Vol. 4, p. 598.

51. **P. Chen, Y. W. Du.** Field-induced nonmetal-metal transition in NiS. *Europhys. Lett.* 2001, Vol. 53, p. 360.
52. —. Large magnetoresistance and field-induced transitions in Ni_{1-x}S. *Appl. Phys. A.* 2002, Vol. 74, p. 105.
53. **A. Manthiram, Y. U. Jeong.** Ambient Temperature Synthesis of Spinel Ni₃S₄: An Itinerant Electron Ferrimagnet. *J. Solid State Chem.* 1999, Vol. 147, p. 679.
54. **T. Thio, J. W. Bennett.** Surface and bulk magnetic properties of pyrite NiS₂: Magnetization and neutron-scattering studies. *Phys. Rev. B.* 1995, Vol. 52, p. 3555.
55. Pyrite. *Wikipedia*. [Online] [Citado em: 21 de Julho de 2011.] <http://en.wikipedia.org/wiki/Pyrite>.
56. **S. Huang, K. D. M. Harris, E. Lopez-Capel, D. A. C. Manning, D. Rickard.** “Amorphous Nickel Sulfide” Is Hydrated Nanocrystalline NiS with a Core-Shell Structure. *Inorg. Chem.* 2009, Vol. 48, p. 11486.
57. **S. Huang, E. Lopez-Capel, D. A. C. Manning, D. Rickard.** The composition of nanoparticulate nickel sulfide. *Chem. Geol.* 2010, Vol. 277, p. 207.
58. **HOSOKAWA, Masuo, et al.** *Nanoparticle Technology Handbook*. Amsterdam : Elsevier, 2007.
59. **Y. Khana, S. K. Durrani, M. Siddique, M. Mehmood.** Hydrothermal synthesis of alpha Fe₂O₃ nanoparticles capped by Tween-80. *Mat. Lett.* 2011, Vol. 65, p. 2224.
60. **Koch, J. A.** *SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MICROESFERAS HÍBRIDAS DE CARBONO - NÍQUEL*. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis : s.n., 2009. Dissertação de Mestrado.
61. **V. P. Timchenko, A. L. Novozhilov, O. A. Slepysheva.** Kinetics of Thermal Decomposition of Thiourea. *Russ. J. Gen. Chem.* 2004, Vol. 74, p. 1046.
62. **G. A. M. Hussein, A. K. H. Nohman, K. M. A. Attyia.** Characterization of the decomposition course of nickel acetate tetrahydrate in air. *J. Therm. Anal.* 42, 1155 (1994). 1994, Vol. 42, p. 1155.
63. **J. C. De Jesus, I. González, A. Quevedo, T. Puerta.** Thermal decomposition of nickel acetate tetrahydrate: an integrated study by TGA, QMS and XPS techniques. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 2005, Vol. 228, p. 283.

64. **OHLWEILER, Otto Alcides.** *Química inorgânica*. São Paulo : Edgard Blucher (Ed. da USP), 1973.
65. Sulfur. *Wikipedia*. [Online] [Citado em: 21 de Julho de 2011.] <http://en.wikipedia.org/wiki/Sulfur>.
66. **Cullity, B. D.** *Elements of X-Ray Diffraction*. Reading : Addison-Wesley, 1978.
67. **Sun, X.** Microstructure studies on hexagonal layered Ni-S nanocrystals. *Appl. Surf. Scien.* 2003, Vol. 217, p. 23.
68. **I. B. Borovskii, A. N. Deev, I. D. Marchokova.** Application of the method of local X-ray spectrographic analysis to the study of minerals of the platinum group. *Ceologiya Rudnykh Mestorozhdenii, Akad. Nauk S.S.S.R.* 1959, Vol. 6, p. 68.

APÊNDICE A – Perfil de DRX dos reagentes

Ao longo das três rotas de síntese adotadas neste trabalho foram utilizados três reagentes distintos. Em todas as rotas foi utilizado o acetato de níquel como fonte de níquel, e o perfil de DRX desse reagente pode ser visto na figura 46a. O perfil de DRX da tioureia pode ser visto na figura 46b. A tioureia foi utilizada como fonte de enxofre para a Rota **A** e Rota **Ad**. Para a Rota **B** foi utilizado o enxofre elementar S_N , e um perfil desse reagente pode ser visto na figura 46c.

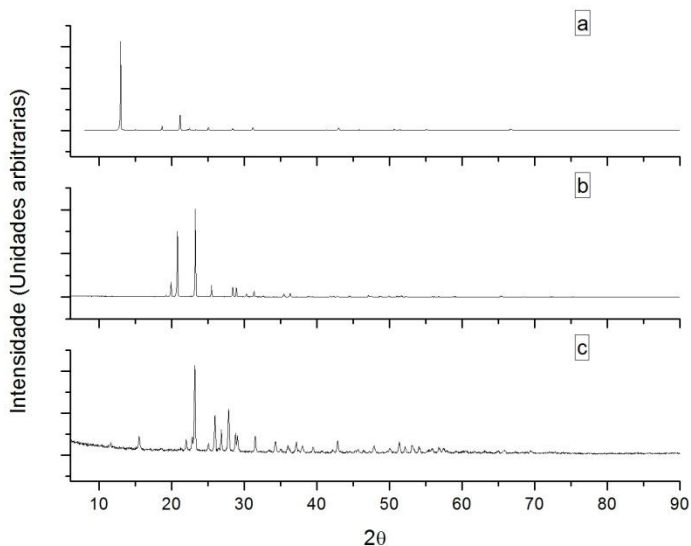


Figura 45 – Perfil da DRX dos reagentes utilizados neste trabalho: a) acetato de níquel (NiOAc); b) tioureia (TU); c) enxofre elementar (S_N)

ANEXO A – Tabela de propriedades dos compostos cristalinos

O níquel e o enxofre são os dois elementos que se combinam de diversas maneiras para formar as várias fases dos sulfetos de níquel. A Tabela 10 contém algumas das propriedades destes dois elementos importantes neste trabalho. Aproveitamos também a mesma tabela para colocar as propriedades do NaCl, que foi desidratado e utilizado neste trabalho como dispersante sólido na Rota Ad.

Tabela 10- Propriedades dos compostos cristalinos

Propriedade\Elemento	Níquel	Enxofre	Cloreto de sódio
Tipo de estrutura	FCC	Ortorrômbica	FCC
Parâmetro de rede a (Å)	3,5239 ^a	10,4650 ^a	5,5402 ^b
Parâmetro de rede b (Å)	-	12,8665 ^a	-
Parâmetro de rede c (Å)	-	24,4889 ^a	-
Ponto de fusão (°C)	1452,85 ^c	119 ^d	801 ^b
Ponto de ebulição	2731,85 ^c	444,6 ^d	1413 ^b
Raio atômico (Å)	1,25 ^c	1,04 ^c	-
Eletronegatividade (escala de Pauling)	1,91 ^c	2,58 ^c	-
Massa molar (g/mol)	58,71 ^c	32,064 ^c	58,44 ^b

FONTES: ^aCullity (1978); ^bWikipedia; ^cMaTeck (<http://www.mateck.de/Pse/pse.htm>); ^dOHLWEILER (1973).

NOTAS: As propriedades do enxofre acima referem-se à fase alfa, que é termodinamicamente estável à temperatura ambiente.

ANEXO B – Propriedades dos reagentes

Nas três rotas descritas neste trabalho foram utilizados três diferentes reagentes. O acetato de níquel foi utilizado como fonte de níquel. A tioureia e o enxofre elementar S_N foram as fontes de enxofre, sendo o primeiro utilizada na Rota **A** e na Rota **Ad**, enquanto o segundo foi utilizado na Rota **B**. Algumas das propriedades do enxofre já foram descritas na Tabela 10. Na Tabela 11 estão algumas das propriedades do acetato de níquel e da tioureia.

Tabela 11- Propriedades dos reagentes acetato de níquel e tioureia

Reagente	Acetato de níquel tetra hidratado	Tioureia
Fórmula Hill	$C_4H_6NiO_4 \cdot 4H_2O$	$CS(NH_2)_2$
Fórmula química	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	NH_2CSNH_2
Massa molar (g/mol)	248,85	76,12
Ponto de fusão (°C)	-	185,2
Decomposição (°C)	~340	~200

FONTES: De Jesus (2005); Timchenko (2004).

ANEXO C – Propriedades dos dióis

Na Rota **Ad** foram adicionados dióis na síntese da amostra A2 a fim de atuarem como dispersantes. Na Tabela 12 se encontram algumas das propriedades dos dióis utilizados neste trabalho, que foram o etilenoglicol (EG), o trietilenoglicol (TEG), o polietilenoglicol de peso molecular médio de 400 g/mol (PEG 400) e o polietilenoglicol de peso molecular médio de 4000 g/mol (PEG 4000).

Tabela 12- Propriedades dos dióis EG, TEG, PEG 400 e PEG 4000

Diol	EG	TEG	PEG 400	PEG 4000
Fórmula Hill	$C_2H_6O_2$	$C_6H_{14}O_4$	$C_{2n+2}H_{4n+6}O_{n+2}$, $n = 8,2 \text{ a } 9,1$	$C_{2n+2}H_{4n+6}O_{n+2}$, $n \sim 90$
Fórmula química	$HOCH_2CH_2OH$	$HO(CH_2CH_2O)_3H$	$HO(C_2H_4O)_nH$	$HO(C_2H_4O)_nH$
Massa molar (g/mol)	62,07	150,17	380-420	3500-4500
Ponto de fusão (°C)	-12,9	-7	4-8	53-58
Ponto de ebulição (°C)	197,3	285	-	-

FONTES: Wikipedia; Merck (<http://www.merck-chemicals.com>).

